

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-176337

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl. C08G 61/00  
 C07D333/12  
 C08J 5/18  
 C09K 11/06  
 H01B 5/16  
 // C08L 65:00

(21)Application number : 2002-216721

(71)Applicant : MERCK PATENT GMBH

(22)Date of filing : 25.07.2002

(72)Inventor : HEENEY MARTIN  
 FARRAND LOUISE  
 GILES MARK  
 THOMPSON MARCUS  
 TIERNEY STEVEN  
 SHKUNOV MAXIM  
 SPARROWE DAVID  
 MCCULLOCH IAIN

(30)Priority

Priority number : 2001 01117650

Priority date : 25.07.2001

Priority country : EP

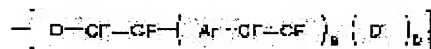
(54) MONO, OLIGO AND POLY-DIFLUOROVINYL-(HETERO)ARYLENES, THEIR SYNTHESIS  
 AND USE AS CHARGE TRANSFER SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an easily synthesizable new material having high charge mobility, good processability and improved oxidation stability and useful as a semiconductor or a charge transfer substance, a synthetic pathway for the production of the oligomer and polymer of the present invention to give high regioregularity and an advantageous use of the monomer, oligomer and polymer including the oxidatively or reductively doped form.

SOLUTION: The present invention relates to a new mono, oligo and polydifluorovinyl (hetero)arylenes containing one or more the same or different repeating units expressed by formula I (the definitions of D, D', Ar, (a) and (b) are shown in Claim 1 of the specification).

The invention further relates to a method for the synthesis of the compound and the use of the compound as a semiconductor, a charge transfer substance and various applications of the substances.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

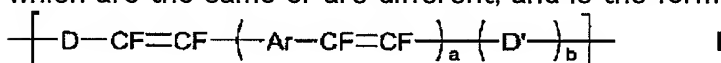
---

**CLAIMS**

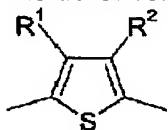

---

[Claim(s)]

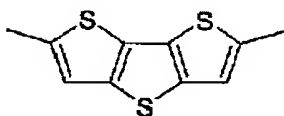
[Claim 1]It is a monomer, oligomer, and polymer including one or two repeating units or more which are the same or are different, and is the formula I. [Formula 1]



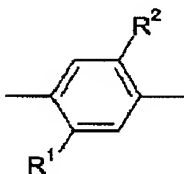
Inside of formula, D, and D' is the following formulas 1-4 mutual independently. [Formula 2]



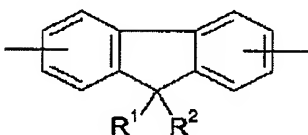
1



2



3



4

Come out, are a basis expressed and  $R^1$  and  $R^2$ , It is the straight chain shape, the letter of branching, or annular alkyl which has halogen and 1-20 C atoms independently mutually, or these are unsubstituted -- F, Cl, Br, I, --CN, and/or --OH -- 1 substitution -- or it being many replaced and, These one or two  $\text{CH}_2$  groups or more which do not adjoin, So that O and/or S atom may not couple directly mutually independently in each case, --O--, --S--, --NH--, --NR<sup>0</sup>-, --SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, --CO-, --COO-, --OCO-, --OCO-O-, --S-CO-, -- It can be replaced by CO-S-, --CH=CH-, or --C\*\*C-, Or are the aryl or heteroaryl replaced arbitrarily, or either  $R^1$  or  $R^2$  is H, and again  $R^0$  and  $R^{00}$ , Mutually, independently, are the alkyl which has H or 1-12 C atoms, and Ar by basis  $R^1$  arbitrarily defined as F, Cl, and/or a front 1 substitution or monocyclic [ which is many replaced and has C atom up to 25 pieces / divalent ], the monomer, oligomer, and polymer which it is 2 cyclic, tricyclic aromatic series, or a complex aromatic group, and it can contain a condensed ring again, and include said one or two repeating units or more which are come out of and

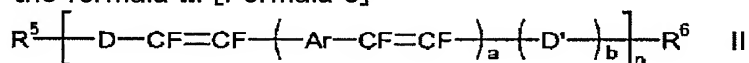
expressed, and which are the same or are different a and whose b are 0 or 1 independently mutually.

[Claim 2]The monomer according to claim 1 which contains further at least one reactant group in which a polymerization or crosslinking reaction is possible, oligomer, and polymer.

[Claim 3]The monomer according to claim 1 or 2 which is meso gene nature or liquid crystallinity, oligomer, and polymer.

[Claim 4]The oligomer according to any one of claims 1 to 3 and polymer which are the repeating units as which at least one of them is expressed in the formula I including at least two repeating units.

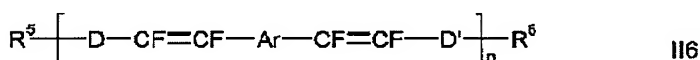
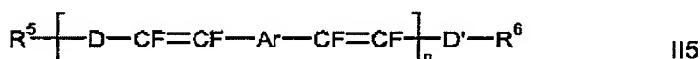
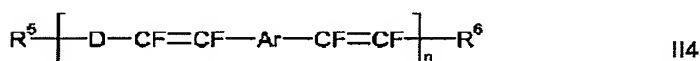
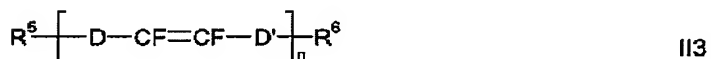
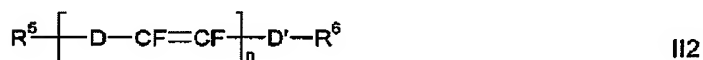
[Claim 5]It is the monomer according to any one of claims 1 to 4, oligomer, and polymer, and is the formula II. [Formula 3]



Are D, D', and as having defined Ar, a, and b in the formula I among a formula, and n, Are an integer of 1-5000 and mutually  $R^5$  and  $R^6$  independently H, halogen,  $Sn(R^0)_3$ , or -- or it is unsubstituted -- F, Cl, Br, I, -CN, and/or -OH -- 1 substitution -- or it can be many replaced. In [ are the straight chain shape, the letter of branching, or annular alkyl which has 1-20 C atoms, and ] each case one or two  $CH_2$  groups or more which do not adjoin, Mutually,

independently, so that O and/or S atom may not couple directly mutually, -O-, -S-, -NH-, - $NR^0$ -, - $SiR^0R^{00}$ -, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, - It can be replaced by CO-S-, -CH=CH-, or -C\*\*C-, Or are the aryl or heteroaryl replaced arbitrarily, or P-Sp-X is shown, and P, Can polymerize, or are a reactant group, and Sp is a spacer group or a single bond, and X -O-, -S-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR<sup>0</sup>-, - Are NR<sup>0</sup>-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH-, or a single bond, and here,  $R^0$  and  $R^{00}$  are as having defined claim 1, and and here, or [ that repeating unit- $[D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ - is same ] -- or said monomer which can differ and which is \*\* chosen, oligomer, and polymer.

[Claim 6]It is a monomer, oligomer, and polymer given in either of claims 5, and they are the following formulas II1-II 6. [Formula 4]



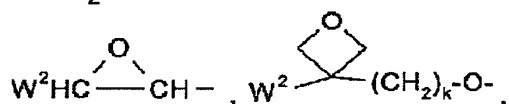
Said monomer which D, D', and Ar are as having defined the formula I among a formula, and is as having defined  $R^5$ ,  $R^6$ , and n in the formula II and which is \*\* chosen, oligomer, and polymer.

[Claim 7]The monomer according to any one of claims 1 to 6 which has one of the meanings of D which Ar showed in the formula I, and D', oligomer, and polymer.

[Claim 8]The monomer according to any one of claims 1 to 7 in which D' has the same meaning as D, oligomer, and polymer.

[Claim 9]The monomer according to any one of claims 5 to 8 which is as both R<sup>5</sup>, and Rboth [ one side or ] having shown P-Sp-X, and having defined P, Sp, and X in claim 5 here, oligomer, and polymer.

[Claim 10]It is the monomer according to any one of claims 5 to 9, oligomer, and polymer, and P is CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-COO. - [Formula 5]



CH<sub>2</sub>=CW<sup>2</sup>-(O)<sub>k1</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH=CH-O-, HO-CW<sup>2</sup>W<sup>3</sup>-, HS-CW<sup>2</sup>W<sup>3</sup>-, HW<sup>2</sup>N-, HO-CW<sup>2</sup>W<sup>3</sup>-NH-,

CH<sub>2</sub>=CW<sup>1</sup>-CO-NH-, CH<sub>2</sub>=CH-(COO)<sub>k1</sub>-Phe-(O)<sub>k2</sub>-, It is chosen from Phe-CH=CH-, HOOC-,

OCN-, and W<sup>4</sup>W<sup>5</sup>W<sup>6</sup>Si-, and W<sup>1</sup>, Are H, Cl, CN, phenyl, or 1-5 C atoms the alkyl which it has especially H, Cl, or CH<sub>3</sub>, and W<sup>2</sup> and W<sup>3</sup>, Mutually, independently, are H or 1-5 C atoms the alkyl

which it has especially methyl, ethyl, or n-propyl, and W<sup>4</sup>, W<sup>5</sup>, and W<sup>6</sup>, Said monomer whose Phe are the oxa alkyl or oxa carbonyl alkyl which has Cl and 1-5 C atoms independently mutually, and is 1,4-phenylene and k<sub>1</sub> and whose k<sub>2</sub> are 0 or 1 independently mutually, oligomer, and polymer.

[Claim 11]The monomer according to any one of claims 5 to 8 which has one of the meanings of R<sup>1</sup> which R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> show to claim 1, and R<sup>2</sup>, oligomer, and polymer.

[Claim 12]The monomer according to any one of claims 5 to 11 whose n is an integer of 1-15, oligomer, and polymer.

[Claim 13]. Are the liquid crystal material which can polymerize and a basis in which at least one polymerization is possible is included. Including arbitrarily a compound in which one sort or two sorts or more of monomers according to any one of claims 1 to 12, oligomer or polymer and one sort, or two sorts or more of other polymerizations are possible here, A liquid crystal material which said at least one sort of monomers, oligomer and polymer, and/or a compound in which other polymerizations are possible can polymerize [ which is meso gene nature or liquid crystallinity / said ].

[Claim 14]An anisotropy polymer film which has the charge transfer characteristic which fixes the state where aligned macroscopically in a liquid crystal phase in uniform orientation, polymerized or constructed the bridge, and orientation was carried out, and which is obtained from a liquid crystal material in which the polymerization according to claim 13 is possible.

[Claim 15]By the polymerization of one sort or two sorts or more of monomers according to claim 1 to 13, oligomer, or material that can be polymerized. Or arbitrarily one sort or two sorts or more of monomers according to claim 1 to 13, oligomer, or material that can be polymerized with one sort, the meso gene nature of two or more sorts of additions, or non-meso gene nature comonomer. A side chain liquid crystal polymer obtained by carrying out a graft to polymer backbone in a polymerization similar reaction.

[Claim 16]The monomer according to any one of claims 1 to 12, oligomer, and polymer, It is use of material in which the polymerization according to claim 13 is possible, or the polymer according to claim 14 or 15, As a field effect transistor (FET), for example, a thin film transistor in flat-panel display application, in parts of an integrated circuit, [ electrooptic / optical and / or ] [ in / an electronic device ] Or use as a semiconductor or charge transfer material to an electric wave method recognition (RFID) card and organic light emitting diode (OLED) application, an electroluminescent display device, a back light, optical electrification, a sensor device, or an electro photography type device.

[Claim 17]One sort or two sorts or more of monomers according to any one of claims 1 to 12, .

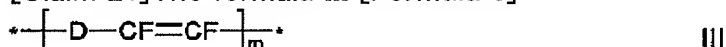
Oligomer or polymer, material in which the polymerization according to claim 13 is possible, or the polymer according to claim 14 or 15 is included. A field effect transistor (FET), OLED, an electroluminescent device, a RFID card, a back light, optical electrification, a sensor device, or an electro photography type storage device.

[Claim 18] Security marking or a device containing one sort or two sorts or more of monomers according to claim 1 to 12, oligomer or polymer, material in which the polymerization according to claim 13 is possible, the polymer according to claim 14 or 15, FET according to claim 17, or a RFID card.

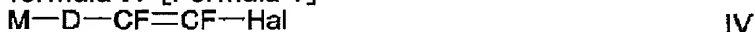
[Claim 19] The monomer according to any one of claims 1 to 15 which is doped oxidatively or reductively and forms a conductive ionicity kind, oligomer and polymer, material, or a polymer film.

[Claim 20] A conductive substrate or a pattern for an electric charge pouring layer, a flattening layer, an antistatic film, electronic application, or flat-panel displays containing the monomer according to claim 19, oligomer or polymer, material, or polymer.

[Claim 21] The formula III [Formula 6]



D is as having defined the formula I among a formula, and m is how to form oligomer or polymer which is an integer of  $\geq 2$  and which comes out and includes the repeating unit expressed -- the formula IV [Formula 7]



D is as having defined the formula III among a formula, and M, said method of being Li, ZnHal', or MgHal' and including that Hal and Hal' processes the solution of each other which is Cl or Br independently and which comes out and contains the organic metallic compound expressed by nickel or a palladium catalyst.

[Claim 22] The formula IV [Formula 8]



the organic metallic compound which is as having defined M, D, and Hal in claim 20 among a formula and which is come out of and expressed -- the formula V [Formula 9]



among a formula, D and Hal are formed by lithiation of a compound which is as having defined the formula IV and which is come out of and expressed, and M is ZnHal' or MgHal' and here, The method according to claim 21 of obtaining the compound which processes the obtained intermediate by ZnHal'<sub>2</sub> or MgHal'<sub>2</sub>, respectively, and is expressed with the formula IV when Hal' is as having defined claim 20 by double decomposition.

[Claim 23] It is a type VI about a compound which is the method according to claim 22 and is expressed with the formula V. [Formula 10]

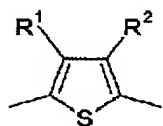


a Grignard reagent or an organic lithium reagent which D is as having defined the formula V among a formula, and Hal'' formed each Grignard reagent or an organic lithium reagent of a compound come out of and expressed which is Cl or Br, and was b obtained -- the formula VII [Formula 11]



said method of compounding among a formula, when Hal makes it react to the trifluoro halo ethylene which is as having defined the formula V and which is come out of and expressed.

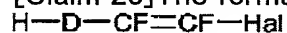
[Claim 24] D is the formula 1. [Formula 12]



1

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are as having defined claim 1 among a formula, the method according to any one of claims 21 to 23 of being substitution thiophenylene which is the organic metallic compound and nonresponsiveness which are expressed with the formula IV of a statement to a Grignard reagent according to claim 23 and claims 21 and 22 and which is come out of and expressed.

[Claim 25]The formula V [Formula 13]



V

the compound whose D is as having defined claim 1 among a formula, whose Hal is Cl or Br and which is come out of and expressed.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176337

(P2003-176337A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	4 F 0 7 1
C 0 7 D 333/12		C 0 7 D 333/12	4 J 0 3 2
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 5 G 3 0 7
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 1 B 5/16		H 0 1 B 5/16	

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-216721(P2002-216721)

(22) 出願日 平成14年7月25日 (2002.7.25)

(31) 優先権主張番号 0 1 1 1 7 6 5 0 . 0

(32) 優先日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ  
ト ベシュレンクテル ハフツング  
Merck Patent Gesell  
schaft mit beschræ  
nkter Haftung  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250

(74) 代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノ、オリゴおよびポリ-ジフルオロビニル (ヘテロ) アリーレン、これらの合成およびこれらの電荷移動物質としての使用

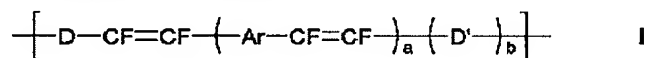
(57) 【要約】

【課題】 合成するのが容易であり、高い電荷可動性、良好な加工性および改善された酸化安定性を有する、半導体または電荷移動物質として用いるための新たな材料、高いレジオレギュラリティーをもたらす、本発明のオリゴマーおよびポリマーのための合成経路並びに本発明の

酸化的または還元的にドーピングされた形態を含む、モノマー、オリゴマーおよびポリマーの有利な使用を提供する。

【解決手段】 本発明は、式 I

【化1】



式中、D、D'、Ar、aおよびbは、請求項1に示す意味を有する、で表される1つまたは2つ以上の同一のまたは異なる繰り返し単位を含む、新規なモノ、オリゴおよびポリジフルオロビニル (ヘテロ) アリーレンに関

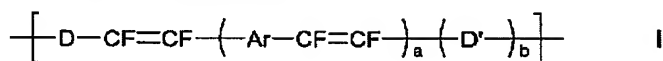
する。さらに、本発明は、これらの合成、半導体または電荷移動物質およびこれらの種々のアプリケーションとしてのこれらの使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つまたは2つ以上の同一のまたは異なる繰り返し単位を含む、モノマー、オリゴマーおよびポリ

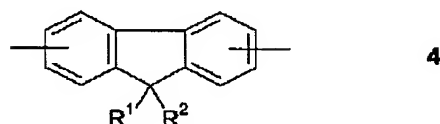
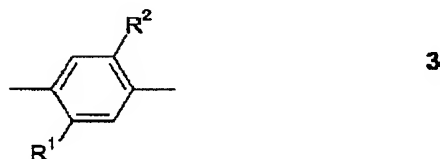
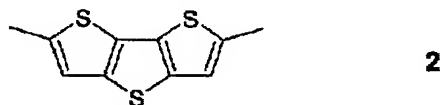
マーであって、式I

【化1】



式中、D、D' は、互いに独立して、以下の式1～4

【化2】



で表される基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、互いに独立して、ハロゲン、1～20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルであって、これらは非置換であるか、F、Cl、Br、I、-CNおよび/または-OHにより一置換または多置換されていることができ、また、これらの1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、各々の場合において、互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、-O

-, -S-, -NH-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH-または-C≡C-により置換されていることができ、あるいは任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールであり、あるいはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の一方はまた、Hであり、R<sup>0</sup>およびR<sup>0</sup>は、互いに独立して、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルであり、Arは、任意にF、Clおよび/または前に定義した基R<sup>1</sup>で一置換または多置換されていて、25個までのC原子を有する2価の単環式、二環式または三環式芳香族または複素芳香族基であり、それはまた縮合環を含むことができ、a、bは、互いに独立して0または1である、で表される、前記1つまたは2つ以上の同一のまたは異なる繰り返し単位を含む、モノマー、オリゴマーおよびポリマー。

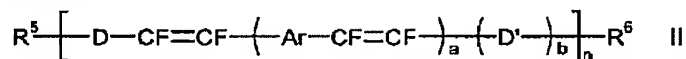
【請求項2】 重合または架橋反応が可能な少なくとも1つの反応性基をさらに含む、請求項1に記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー。

【請求項3】 メソゲン性または液晶性である、請求項1または2に記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー。

【請求項4】 少なくとも2つの繰り返し単位を含み、その少なくとも1つは、式Iで表される繰り返し単位である、請求項1～3のいずれかに記載のオリゴマーおよびポリマー。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマーであって、式II

【化3】



式中、D、D'、Ar、aおよびbは、式Iにおいて定義した通りであり、nは、1～5000の整数であり、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、互いに独立して、H、ハロゲン、Sn(R<sup>0</sup>)<sub>3</sub>または、非置換であるか、F、Cl、Br、I、-CNおよび/または-OHにより一置換または多置換されていることができる、1～20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルであり、また、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基が、各々の場合において、互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、-O-、-S-

置換されたアリールまたはヘテロアリールであるか、またはP-Sp-Xを示し、Pは、重合可能な、または反応性基であり、Spは、スペーサー基または単結合であり、およびXは、-O-、-S-、-OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR<sup>0</sup>-, -NR<sup>0</sup>-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH-または単結合であり、ここで、R<sup>0</sup>およびR<sup>0</sup>は、請求項1において定義した通りであり、およびここで、繰り返し単位-[D-CF=CF-(Ar-CF=CF)<sub>a</sub>-(D')<sub>b</sub>]-は、同一であるかまたは異なることができる、から選択される、前記モノマー、オリゴマーおよびポリマー。

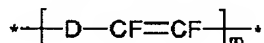


【請求項15】 請求項1～13に記載の1種または2種以上のモノマーまたはオリゴマーまたは重合可能な材料の重合により、または、請求項1～13に記載の1種または2種以上のモノマーまたはオリゴマーまたは重合

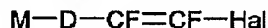
可能な材料を、任意に、1種または2種以上の追加のメソゲン性または非メソゲン性モノマーと共に、重合類似反応において、ポリマー主鎖にグラフトすることにより得られる、側鎖液晶ポリマー。

【請求項16】 請求項1～12のいずれかに記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、請求項13に記載の重合可能な材料または請求項14または15に記載のポリマーの使用であって、光学的、電気光学的または電子装置における、例えば集積回路の部品における、電界効果トランジスタ(FET)、例えばフラットパネルディスプレイアプリケーションにおける薄膜トランジスタとして、または電波方式認識(RFID)札、および有機発光ダイオード(OLED)アプリケーション、エレクトロルミネセントディスプレイ装置、バックライト、光起電、センサーデバイスまたは電子写真式デバイスへの半導体または電荷移動物質としての使用。

【請求項17】 請求項1～12のいずれかに記載の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、請求項13に記載の重合可能な材料または請求項14または15に記載のポリマーを含む、電界効果トラン



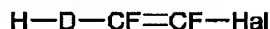
式中、Dは、式Iにおいて定義した通りであり、mは、 $\geq 2$ の整数である、で表される繰り返し単位を含むオリ



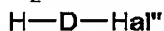
式中、Dは、式IIIにおいて定義した通りであり、Mは、Li、ZnHal'またはMgHal'であり、Hal、Hal'は、互いに独立してClまたはBrである、で表される有機金属化合物を含む溶液を、ニッケル



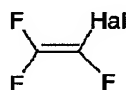
式中、M、DおよびHalは、請求項20において定義した通りである、で表される有機金属化合物を、式V



式中、DおよびHalは、式IVにおいて定義した通りである、で表される化合物のリチウム化により形成し、およびMが、ZnHal'またはMgHal'であり、ここで、Hal'が、請求項20において定義した通りである場合には、得られた中間体を、それぞれZnHal'2またはMgHal'2で処理して、式IVで表さ



式中、Dは、式Vにおいて定義した通りであり、Hal''は、ClまたはBrである、で表される化合物のそれぞれのグリニヤール試薬または有機リチウム試薬を形成し、および



式中、Halは、式Vにおいて定義した通りである、で表されるトリフルオロハロエチレンと反応させることにより合成する、前記方法。

ジスタ(FET)、OLED、エレクトロルミネセントデバイス、RFID札、バックライト、光起電またはセンサーデバイス、あるいは電子写真式記録デバイス。

【請求項18】 請求項1～12に記載の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、請求項13に記載の重合可能な材料、請求項14または15に記載のポリマーあるいは請求項17に記載のFETまたはRFID札を含む、セキュリティーマーキングまたはデバイス。

【請求項19】 酸化的にまたは還元的にドーピングされて、導電性イオン性種を形成する、請求項1～15のいずれかに記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、材料またはポリマーフィルム。

【請求項20】 請求項19に記載のモノマー、オリゴマーもしくはポリマー、材料またはポリマーを含む、電荷注入層、フラット化層、帯電防止フィルムあるいは電子的アプリケーションまたはフラットパネルディスプレイ用の導電性基板またはパターン。

【請求項21】 式III

【化6】

III

ゴマーまたはポリマーを形成する方法であって、式IV

【化7】

IV

またはパラジウム触媒で処理することを含む、前記方法。

【請求項22】 式IV

【化8】

IV

【化9】

V

れる化合物を、複分解により得る、請求項21に記載の方法。

【請求項23】 請求項22に記載の方法であって、式Vで表される化合物を、

a) 式VI

【化10】

VI

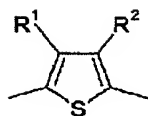
b) 得られたグリニヤール試薬または有機リチウム試薬を、式VII

【化11】

VII

【請求項24】 Dが、式1

【化12】



1

式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、請求項 1 において定義した通りであり、請求項 23 に記載のグリニヤール試薬および



式中、D は、請求項 1 において定義した通りであり、Hal は、Cl または Br である、で表される化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化的または還元的にドーピングされた形態を含む、新規なモノ、オリゴおよびポリージフルオロビニルー（ヘテロ）アリーレン、重合可能な液晶材料および異方性ポリマーフィルムに関する。本発明はさらに、これらの製造方法、電界効果トランジスタ、エレクトロルミネセント、光起電およびセンサーデバイスを含む、光学的、電気光学的または電子デバイスにおける、半導体または電荷移動物質としての、これらの使用に関する。本発明はさらに、新規なモノ、オリゴおよびポリージフルオロビニルー（ヘテロ）アリーレンを含む電界効果トランジスタおよび半導電性部品に関する。さらに、本発明は、セキュリティマーキングまたはデバイスおよび電荷注入層、フラット化層、帯電防止フィルムまたは導電性基板またはパターンに関する。本発明はまた、これらの合成および重要な中間体化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機材料は、近年、有機ベース薄膜トランジスタおよび有機電界効果トランジスタ（OFET）における活性層として有望であると示されている〔参考文献 1 参照〕。このようなデバイスは、スマートカード、セキュリティ札およびフラットパネルディスプレイにおける切り換え素子における潜在的アプリケーションを有する。有機材料は、これらを溶液から蒸着させることができる場合には、これが、迅速な広範囲の製作経路を可能にするため、これらのシリコン類似物にまさる実質的な費用上の利点を有すると考えられる。

【0003】このデバイスの性能は、原理的に、半導電性材料の電荷担体可動性および電流オン／オフ比に基づいており、従って理想的な半導体は、オフ状態における低い導電性およびこれと組み合わせて、高い電荷担体可動性（ $>1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）を有しなければならない。さらに、酸化により、低下したデバイス性能に至るため、半導電性材料が、酸化に対して比較的安定である、即ち、これが、高いイオン化ポテンシャルを有することが重要である。

【0004】OFET 用の有効な p 型半導体であることが示されている既知の化合物は、ペンタセンである〔参考文献 2 参照〕。真空蒸着により薄膜として蒸着させた

請求項 21 および 22 に記載の式 IV で表される有機金属化合物と非反応性である、で表される置換チオフェニレンである、請求項 21～23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】 式 V

【化 13】

V

際には、これは、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える担体可動性および  $10^6$  より大きい、極めて高い電流オン／オフ比を有することが示された。しかし、真空蒸着は、大面積フィルムの製作には適さない高価な加工技術である。

【0005】一般的に、ポリ（3-アルキルチオフェン）は、改善された可溶性を示し、加工されて大面積フィルムを製作する溶液であることができる。3-アルキル置換基は、2 種の異なる配向を有するポリマー鎖中に導入することができる：頭尾結合（HT）または頭頭結合（HH）。高度なレジオレギュラリティー（regioregularity）は、改善された密集および最適化された微細構造をもたらす、改善された電荷担体可動性をもたらす〔参考文献 3、4、5 参照〕。しかし、ポリ（3-アルキルチオフェン）は、比較的低いイオン化ポテンシャルを有し、空気中でドーピングされやすい〔参考文献 6 参照〕。

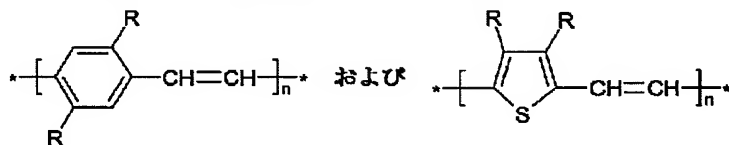
【0006】レジオレギュラーなポリ（3-ヘキシルチオフェン）は、 $1 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電荷担体可動性を有するが、むしろ低い電流オン／オフ比（ $10 \sim 10^3$ ）を有することが報告されている〔参考文献 7 参照〕。フッ素化されたポリ（アルキルチオフェン）は、L. Robitaille および M. Leclerc により研究された〔参考文献 8 参照〕。ポリ〔3-（トリデカフルオロノニル）チオフェン〕は、オクタフルオロトルエンに可溶であることが見出された。しかし、このアルキル類似体と比較して、これは、劣った電子的特性を示し、これは、一層低いレジオレギュラリティーに寄与した。

【0007】ポリ（p-フェニレンビニレン）（PPV）は、S. Doi et al. により研究され〔参考文献 9 参照〕、発光および正孔移動材料として効率的であることが観察された。さらに、ポリ（チエニルビニレン）（PTV）は、ITO 層と正孔移動材料との間の導電性層として記載された。

【0008】ポリ（2,5-チエニルビニレン）（PTV）は、薄膜トランジスタ（TFT）における半導体として特徴づけられた〔参考文献 10 参照〕。ポリマー自体は、不溶性であり、融解不能であり、従って可溶性前駆体を介して、続いて熱処理により加工された。低いイオン化ポテンシャルのために、空気中の酸素での p ドーピングは、自動的に生じた。しかし、酸化によるポリマー、特に薄膜の劣化は、デバイスの性能を低下させる

【参考文献11参照】。担体可動性は、PTVの $\pi$ 共役長さに大いに依存し、 $\alpha$ -Si TFTのものと匹敵することが見出された。

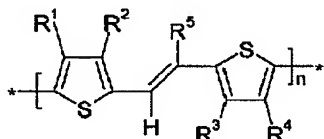
【0009】 $\pi$ 共役ポリマーフィルムが半導体層として作用する、電界効果トランジスタ(FET)の製造は、



式中、Rは、H、アルキルまたはアルコキシである、の1つにより表される。

【0010】繰り返し単位として、式

【化15】

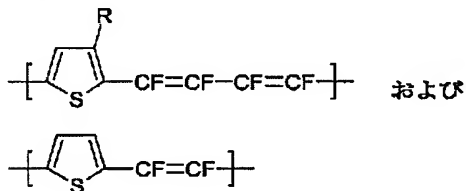


式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、電子供与置換基または水素であり、 $\text{R}^5$  は、電子求引置換基である、を有する、これらの陰イオンがドーピングされた形態を含む化合物およびポリマーは、WO 96/21659 [参考文献13] に開示されている。合成のために、化学的および電気化学的重合が記載されている。これらの電気的導電性並びにこれらの電子的および光電子的デバイス、例えば発光ダイオード(LED)における使用が、述べられている。

【0011】ポリ(3-オデシルチエニレンビニレン)(PDDTV)は、合成され、構造的規則性の効果は、R.D. McCulloughおよびR.S. Loeweにより研究された [参考文献11参照]。ヘック(Heck)重合による製造により、レジオイレギュラーなPDDTVが得られ、スティレ(Stille)重合により、少なくとも90%レジオイレギュラーな、頭尾結合したPDDTVが得られた。

【0012】ポリ(2, 5-チエニレン-F-ポリエン)の合成は、A. B. ShtrarevおよびZ. Chvatalにより記載されている [参考文献14参照]。2, 5-ジリチオーまたは2, 5-ビス(プロモマグネシオ)チオフェンのF-1, 3-ブタジエンおよびF-エチレンとの反応により、それぞれ単位

【化16】



式中、Rは、Hまたは $\text{CH}_3$  である、を有するオリゴマーが得られた。

US 5,892,244に記載されている [参考文献12]。溶媒に可溶であるポリマー前駆体フィルムが形成する。次に、前駆体フィルムは、 $\pi$ 共役ポリマーフィルムに変化する。ポリマーは、2つの一般式

【化14】

【0013】2, 5-チエニレン-F-エチニレンは、対応するF-ブタジエニレンと比較して、エーテルへの最低の可溶性を示した。二置換生成物である(E, E)-2, 5-ビス[2-(2-チエニル)-1, 2-ジフルオロエチニル]-チオフェンは、可逆的なネマティック相を示した。

【0014】GB 2303633は、フッ素またはペルフルオロアルキルを含む電子求引置換基を有する芳香族環またはE形態のビニリデン結合基を有するアリーレンビニレン単位を含む共役ポリマーまたはオリゴマーに関する。例が言及している、好ましいトリフルオロメチル基は、この大きい立体的高さのために、照射下での劣化に対してオリゴマーおよびポリマーを安定化し、酸化を抑制することが記載されている。この結果、これらの材料を発光層または電子移動層として導入することによる、LEDの効率の改善が、請求されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、合成するのが容易であり、高い電荷可動性、良好な加工性および改善された酸化安定性を有する、半導体または電荷移動物質として用いるための新たな材料を提供することにある。本発明の他の目的は、高いレジオイレギュラリティーをもたらす、本発明のオリゴマーおよびポリマーのための合成経路を提供し、中間体化合物を記載することにある。本発明の他の目的は、本発明の酸化的または還元的にドーピングされた形態を含む、モノマー、オリゴマーおよびポリマーの有利な使用に関する。本発明の他の目的は、以下の記載から、当業者に直ちに明らかである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの目的は、ジフルオロビニル(ヘテロ)アリーレンに基づく新規なモノマー、オリゴマーおよびポリマーを提供することにより達成することができることを見出した。

【0017】2つの電氣的に陰性なフッ素置換基を、ビニリデン結合基上に導入すると、共役系の電子親和力が増大する。本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、一般的に、PTV類似体と比較して増大した酸化ポテンシャルを示し、ドーピングに対する一層低い感受性および従って一層高い安定性をもたらす。記載された

材料はまた、アルキル化されていない類似体と比較して、改善された可溶性および増大された秩序づけを示す。

【0018】他の置換基とは異なり、フッ素原子の大きさが小さいことにより、オリゴマーまたはポリマー主鎖からの立体的応力が減少し、これは、平面性からの逸脱を生じ得る。本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、高い程度の共役および密集を示し、優れた半導体特性、特に大きいオン/オフ比と組み合わせて高い電荷担体可動性をもたらす。

【0019】本発明の他の観点は、1つまたは2つ以上のジフルオロビニルー（ヘテロ）アリーレン単位を含む中心核からなり、任意に、ジフルオロビニルー（ヘテロ）アリーレン単位と共に延長された共役系を形成する、他の共役部分を含み、前述の核が、任意にスペーサー基を介して、1つまたは2つの重合可能な基に結合している、反応性メソゲンに関する。反応性メソゲンは、液晶相を誘発または増強することができるか、または、それら自体液晶性である。これらは、これらの中間相において秩序づけられ、整列することができ、および重合可能な基は、インサイチュ(in situ)で重合または架橋して、高い程度の長い範囲の秩序または単一ドメインを有する干渉性ポリマーフィルムを形成し、従って高い安定性および高い電荷担体可動性を有する改善された半導体材料を得ることができる。

【0020】本発明の他の観点は、本発明の反応性メソゲンから得られ、これを次にさらに、半導体デバイスにおいて用いるための薄層として例えば溶液からさらに加工する、液晶ポリマー、特に液晶側鎖ポリマーに関する。

【0021】本発明の他の観点は、酸化的にまたは還元的にドーピングされて導電性イオン種を形成する、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、材料またはポリマーフィルムに関する。本発明の他の観点は、本発明のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、材料またはポリマーフィルムを含む、電荷注入層、フラット化層、帯電防止フィルムあるいは電子的アプリケーションまたはフラットパネルディスプレイ用の導電性基板またはパターンである。

【0022】本発明の合成経路は、高いないし極めて高いレジオレギュラリティー、特に頭尾配向を有するオリゴマーおよびポリマー材料を生成することが見出された。

#### 【0023】用語の定義

用語「液晶性またはメソゲン性材料」または「液晶性またはメソゲン性化合物」は、1つまたは2つ以上の棒型、薄い木片型またはディスク型のメソゲン性基、即ち液晶相挙動を誘発する能力を有する基を含む材料または化合物を意味する。メソゲン性基を含む化合物または材料は、必ずしもそれら自体液晶相を示す必要はない。ま

た、これらが、他の化合物との混合物においてのみ、あるいはメソゲン性化合物または材料またはこれらの混合物を重合させた際に、液晶相挙動を示すことが可能である。

【0024】用語「重合可能な」は、重合反応、例えばラジカル性またはイオン性連鎖重合、重付加または重合に関与することができる化合物または基、および例えば、重合類似反応においてポリマー主鎖に縮合または付加によりグラフトされることができ反応性化合物または反応性基を含む。用語「フィルム」は、いくらか顕著な機械的安定性および可撓性を示す自立性、即ち独立して立つフィルム、並びに支持基板上または2つの基板の間の被膜または層を含む。

#### 【0025】発明の概要

本発明は、少なくとも1つのジフルオロビニルー（ヘテロ）アリーレン基を含むモノマー、オリゴマーおよびポリマーに関する。本発明は、さらに、本発明の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む重合可能な液晶材料に関する。本発明は、さらに、重合可能な液晶材料から得られる電荷移動特性を有する異方性ポリマーフィルムに関する。

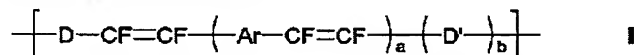
【0026】本発明はさらに、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーの、光学的、電気光学的または電子デバイスにおける半導体または電荷移動物質として、例えば集積回路の部品、電界効果トランジスタ(FET)、例えばフラットパネルディスプレイアプリケーションにおける薄膜トランジスタ、または電波方式認識(RFID)札、および有機発光ダイオード(OLED)アプリケーション、エレクトロルミネセントディスプレイデバイス、バックライト、光起電またはセンサーデバイスのための半導電性部品における使用に関する。

【0027】本発明はさらに、本発明の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む、例えば集積回路の部品として、フラットパネルディスプレイアプリケーションにおける薄膜トランジスタとして、あるいは電波方式認識(RFID)札における電界効果トランジスタ(FET)、OLED、エレクトロルミネセントデバイス、RFID札、バックライト、光起電またはセンサーデバイス、あるいは電子写真式記録デバイスに関する。

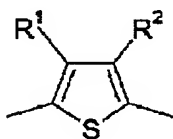
【0028】本発明は、さらに、それぞれ本発明の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、重合可能な材料、ポリマーフィルム、FETまたはRFID札を含む、セキュリティマーキングまたはデバイスに関する。本発明は、さらに、酸化的にまたは還元的にドーピングされて、導電性イオン性種を形成した、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、材料またはポリマーフィルムに関する。

【0029】本発明は、さらに、本発明のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、材料またはポリマーを含む、

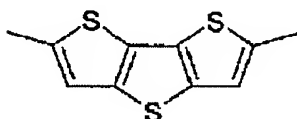
電荷注入層、フラット化層、帯電防止フィルムあるいは電子的アプリケーションまたはフラットパネルディスプレイ用の導電性基板またはパターンに関する。本発明は、さらに、繰返し単位として、ジフルオロビニル（ヘテロ）アリーレン基を含むオリゴマーまたはポリマーを形成する方法であって、金属有機化合物の溶液をニ



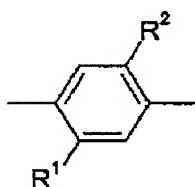
式中、D、D' は、互いに独立して、以下の式1～4【化18】



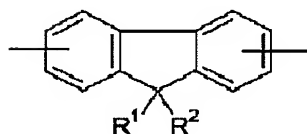
1



2



3



4

で表される基であり、

【0031】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、互いに独立して、ハロゲン、非置換であるか、F、Cl、Br、I、-CNおよび/または-OHにより一置換または多置換されていることができる、1～20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルであり、また、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基が、各々の場合において、互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>O<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C≡C-により置換されていることができ、あるいは任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールであり、あるいはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の一方は、またHであり、

【0032】R<sup>0</sup>およびR<sup>00</sup>は、互いに独立して、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルであり、Arは、任意にF、Clおよび/または前に定義した基R<sup>1</sup>で一置換または多置換されている、25個までのC原

子を持つ2価の単環式、二環式または三環式芳香族または複素芳香族基であり、それはまた縮合環を含むことができ、a、bは、互いに独立して0または1である、で表される1つまたは2つ以上の同一のまたは異なる繰返し単位を含む。

#### 【0030】発明の詳細

本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、式I【化17】

子を有する2価の単環式、二環式または三環式芳香族または複素芳香族基であり、それはまた縮合環を含むことができ、a、bは、互いに独立して0または1である、で表される1つまたは2つ以上の同一のまたは異なる繰返し単位を含む。

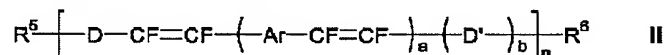
【0033】本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、特に、これらが、高い電荷担体可動性を有するため、半導体および電荷担体材料として有用である。本発明のオリゴマーおよびポリマー、特に式1においてD=チオフェニレンであるものは、高いないし極めて高い程度のレジオレギュラリティーで合成することができ、高い密集密度および有利な微細構造を示す。さらに、本発明のオリゴマーおよびポリマー、特にR<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>が任意に置換されたアルキル基であるものは、一般的に可溶であり、従って容易かつ経済的な方法で加工可能である。

【0034】以下で、好ましい基、置換基および指数を、前記および以下の式に関して記載する。Dおよび/またはD'の好ましい意味は、式1および2で表されるチオフェンおよびジチエノチオフェン基である。式1で表されるチオフェン基が、特に好ましい。R<sup>1</sup>および/またはR<sup>2</sup>は、好ましくは、1個または2個以上のH原子がフッ素により置換されていることができる直鎖状、分枝状または環状C<sub>1-20</sub>アルキル、C<sub>2-20</sub>アルケニル、C<sub>2-20</sub>アルキニル、C<sub>1-20</sub>アルコキシ、C<sub>1-20</sub>チオエーテル、C<sub>1-20</sub>エステル、C<sub>1-20</sub>アミノまたはFである。極めて好ましくは、R<sup>1</sup>は、HまたはFであり、および/またはR<sup>2</sup>は、1～12個のC原子を有する直鎖状アルキルであり、ここで、1個または2個以上のH原子は、フッ素により置換されていることができる。

【0035】好ましくは、D'は、Dの意味の鏡像を含み、Dと同一の意味を有する。Arのさらに好ましい意味は、D、D'について示されたものである。ジフルオロビニリデン結合基-CF=CF-は、好ましくは、Eまたはトランス形状を有する。特に好ましいのは、重合または架橋反応が可能で少なくとも1つの反応性基を含む、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

【0036】さらに好ましいのは、メソゲン性または液晶性である、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。さらに好ましいのは、少なくとも2つの繰

り返し単位を含み、この少なくとも1つが、本発明の繰り返し単位である、オリゴマーおよびポリマーである。



式中、D、D'、Ar、aおよびbは、式Iにおいて定義した通りであり、nは、1～5000の整数であり、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> は、互いに独立して、H、ハロゲン、S n(R<sup>0</sup>)<sub>3</sub> または、非置換であるか、F、Cl、Br、I、-CNおよび/または-OHにより一置換または多置換されていることができる、1～20個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルであり、また、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub> 基が、各々の場合において、互いに独立して、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-SiR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>O-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C≡C-により置換されていることができ、あるいは任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールであるか、またはP-Sp-Xを示し、

【0038】Pは、重合可能な、または反応性基であり、Spは、スペーサー基または単結合であり、およびXは、-O-、-S-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-CO-NR<sup>0</sup>-、-NR<sup>0</sup>-CO-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CH=CH-COO-、-OOC-CH=CH-または単結合であり、ここで、R<sup>0</sup> およびR<sup>00</sup> は、前に定義した通りであり、およびここで、繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ -は、同一であるかまたは異なることができる、で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

【0039】本発明のオリゴマーおよびポリマーにおける、繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ -は、複数が生じる場合には互いに独立して、オリゴマーまたはポリマーが、同一のまたは異なる繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ -を含むことができるように式Iから選択することができる。従って、オリゴマーおよびポリマーは、例えば、-例えば-D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-(D')<sub>b</sub>-CF=CF-Ar-CF=CF-D-のようなモノマー配列を有する、統計学的にランダムなコポリマー、-例えば-D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-のようなモノマー配列を有する交互コポリマー、および-例えば-D-CF=CF-D-CF=CF-Ar-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-(D')<sub>b</sub>-のようなモノマー配列を有するブロックコポリマーであるホモポリマーおよびコポリマーを含み、ここで、基-

【0037】特に好ましいのは、式II  
【化19】

D-CF=CF-、-Ar-CF=CF-および-D'-  
-は、一緒に共役系を形成する。

【0040】特に好ましいのは、ホモポリマーである。さらなる好ましいのものは、1つまたは2つ以上の繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ - (式中、a=1およびb=0である)を含み、極めて好ましくは専らこのような繰り返し単位からなるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。さらなる好ましいのものは、1つまたは2つ以上の繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ - (式中、a=0およびb=0である)を含み、極めて好ましくは専らこのような繰り返し単位からなるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。さらなる好ましいのものは、1つまたは2つ以上の繰り返し単位 $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ - (式中、a=b=1である)を含み、極めて好ましくは専らこのような繰り返し単位からなるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

【0041】さらなる好ましいのものは、-nが1より大きい整数である、-nが2～5000、特に30～1000の整数である、-nが、2～5の整数である、-nが、1～15の整数であり、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> の一方または両方がP-Sp-Xを示す、-nが、2～5000の整数であり、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> が、R<sup>1</sup> の意味の1つを有する、-分子量が30000～300000である、

【0042】-R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> が、任意に1個または2個以上のフッ素原子で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルケニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> チオエーテル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> シリル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> エステル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アミノ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> フルオロアルキルおよび任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールから選択されている、-R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> が、H、ハロゲン、任意に1個または2個以上のフッ素原子で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルケニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> チオエーテル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> シリル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> エステル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アミノ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> フルオロアルキルおよび任意に置換されたアリールまたはヘテロアリールから、特にH、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキルおよびC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルコキシから選択されている、

【0043】-Arが、DおよびD' について示す意味の1つを有する、-D' が、Dと同一の意味を有する、-n=1およびa=b=0の場合には、R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> の少なくとも1つが、Hとは異なる、-R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は、共に、Hとは異なる、-CF=CF-は、直接-



緒に結合していないモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

【0044】本発明の他の好ましい態様は、メソゲン性または液晶性であるモノマー、オリゴマーおよびポリマー、特に1つまたは2つ以上の重合可能な基を含むものに関する。このタイプの極めて好ましい材料は、式II（式中、 $n$ は、1～15の整数であり、 $R^5$  および/または $R^6$  は、 $P-Sp-X$ を示す）で表されるモノマーおよびオリゴマーである。

【0045】これらの材料は、これらが、既知の手法によりこれらの液晶相において均一な高度に秩序づけられた配向に整列し、従って特に高い電荷担体可動性をもたらす一層高い程度の秩序を示すことができるため、特に、半導体または電荷移動物質として有用である。高度に秩序づけられた液晶状態を、基Pを介してのインサイチュ重合または架橋により固定して、高い電荷担体可動性並びに高い熱的、機械的および化学的安定性を有するポリマーフィルムを得ることができる。

【0046】また、本発明の重合可能なモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、従来技術から知られている他の重合可能なメソゲン性または液晶モノマーと共重合させて、液晶相挙動を誘発するかまたは増強することが可能である。

【0047】従って、本発明の他の目的は、少なくとも1つの重合可能な基および任意に、1種または2種以上の他の重合可能な化合物を含み、ここで、本発明の少なくとも1種の重合可能なモノマー、オリゴマーおよびポリマーおよび/または他の重合可能な化合物が、メソゲン性または液晶性である、1種または2種以上の本発明のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む重合可能な液晶材料である。

【0048】特に好ましいのは、ネマティックおよび/またはスメクティック相を有する液晶材料である。FETアプリケーションのために、スメクティック材料が特に好ましい。OLEDアプリケーションのために、ネマティックまたはスメクティック材料が、特に好ましい。

【0049】本発明の他の観点は、液晶相において巨視

的に均一な配向に整列し、重合または架橋して、配向した状態を固定する、前に定義した重合可能な液晶材料から得られる電荷移動特性を有する異方性ポリマーフィルムに関する。

【0050】本発明の他の観点は、重合または重合類似反応により、前に定義した重合可能な液晶材料から得られた液晶側鎖ポリマー（SCLCP）に関する。特に好ましいのは、 $R^5$  および $R^6$  の一方または両方が重合可能なまたは反応性基である、式IIで表される1種または2種以上のモノマーあるいは式IIで表される1種または2種以上のこのようなモノマーを含む重合可能な混合物から得られるSCLCPである。

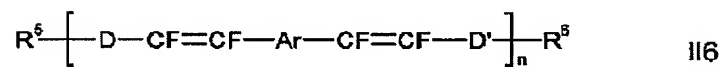
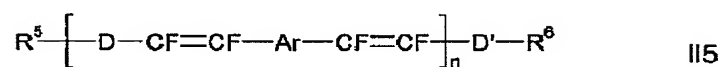
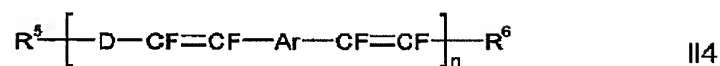
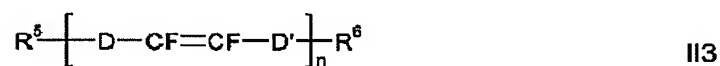
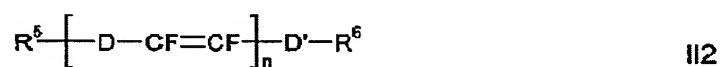
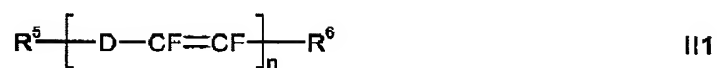
【0051】本発明の他の観点は、 $R^5$  および $R^6$  の一方または両方が重合可能な基である、式IIで表される1種または2種以上のモノマーあるいは前に定義した重合可能な液晶混合物から、1種または2種以上の追加のメソゲン性または非メソゲン性モノマーとの共重合または重合類似反応により得られるSCLCPに関する。

【0052】半導電性成分が、脂肪族スペーサー基により可撓性主鎖から分離されたペンダント基として位置されている、側鎖液晶ポリマーまたはコポリマー（SCLCP）は、高度に秩序づけられた薄片状形態を得る可能性を提供する。この構造は、極めて近い（代表的には<4 Å） $\pi-\pi$ 積み重ねが生じ得る、密に密集した共役芳香族メソゲンからなる。この積み重ねは、分子間電荷移動を一層容易に発生させ、高い電荷担体可動性をもたらす。SCLCPは、これらを、加工前に容易に合成することができるため、次に、例えば有機溶媒中で溶液から加工することができるため、特定のアプリケーションに有利である。SCLCPを溶液中で用いる場合には、これらは、適切な表面上に塗布された際および、大きい領域をもたらすことができるこれらの中間相温度において、高度に秩序づけられたドメインの際に、自発的に配向することができる。

【0053】特に好ましいのは、以下の式III1～III6

【化20】



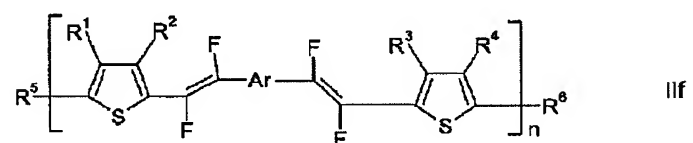
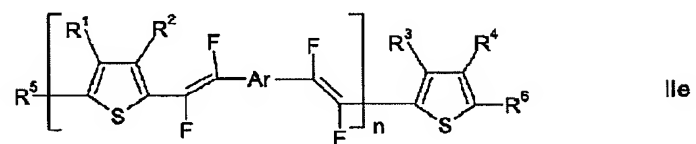
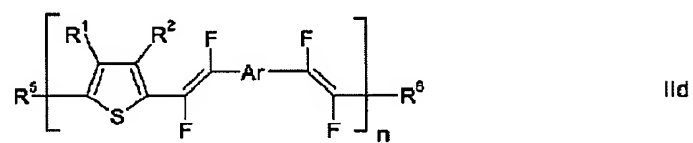
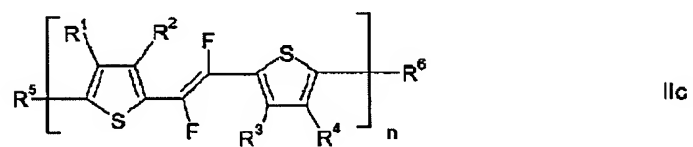
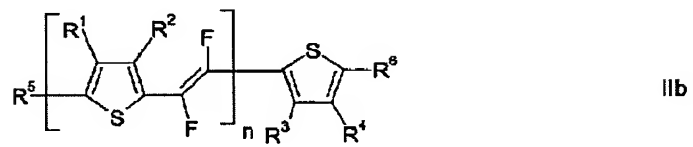
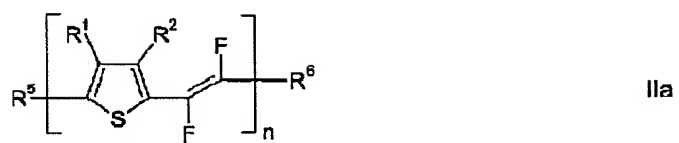


式中および以下で、D、D' および Ar は、式 I において定義した通りであり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および n は、式 II において定義した通りである、で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

【0054】以下で、特に式 II 1 ～ II 6 における、

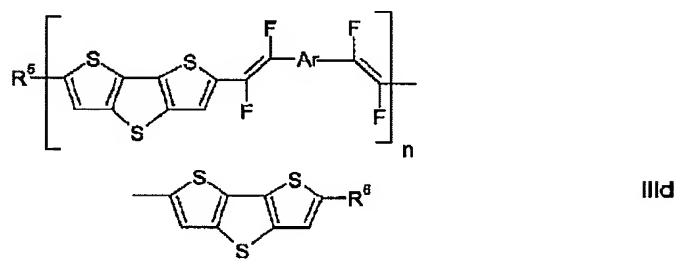
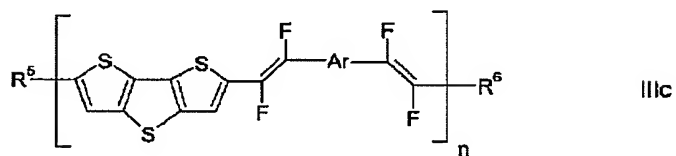
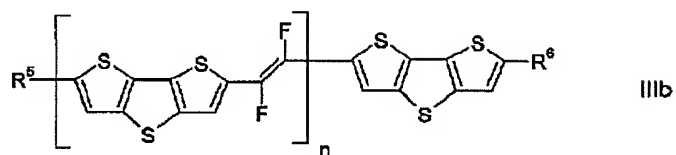
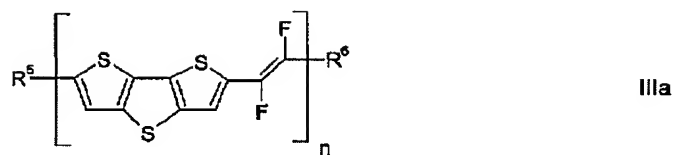
本発明の極めて好ましいモノマー、オリゴマーおよびポリマーを列挙する。式 1 における D = チオフェニレンについて、これらの極めて好ましい化合物は、以下のものである：

【化 21】



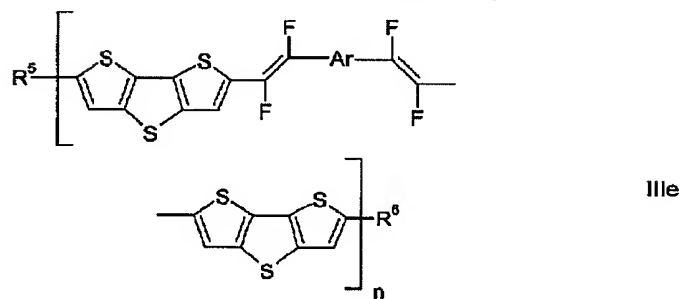
【0055】式2におけるD=ジチエノチオフェニレン  
について、これらの極めて好ましい化合物は、以下のも

のである：  
【化22】

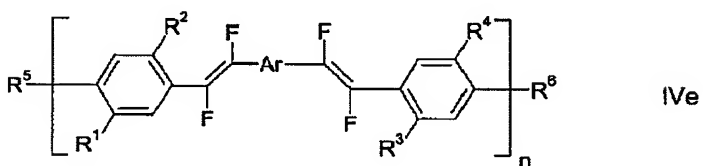
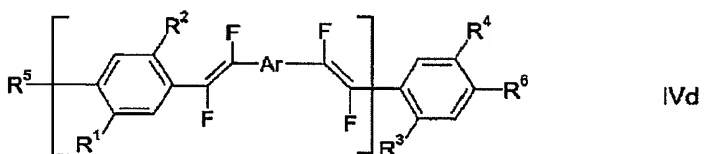
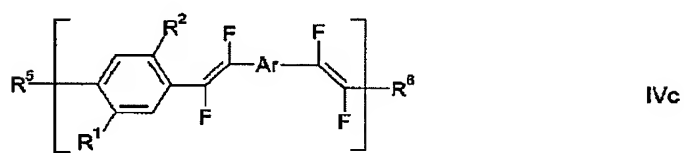
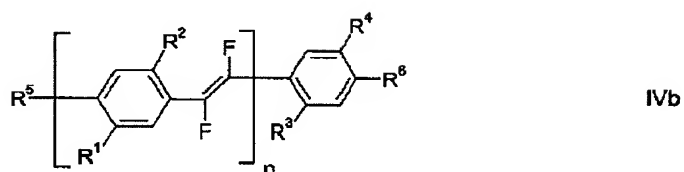
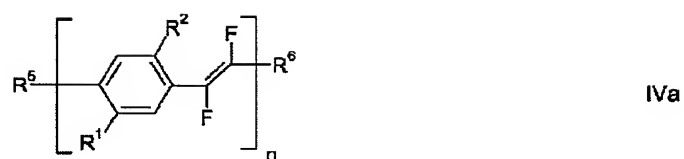


【0056】

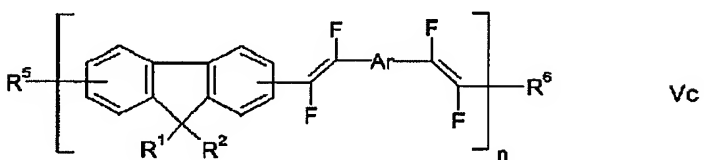
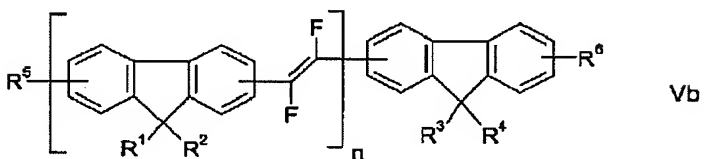
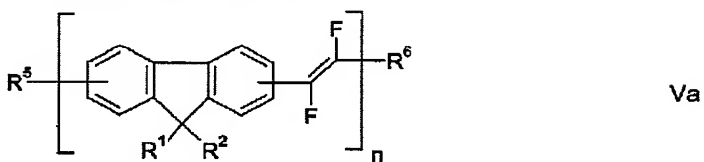
【化23】



【0057】式3におけるD=フェニレンについて、これらの極めて好ましい化合物は、以下のものである： 【化24】

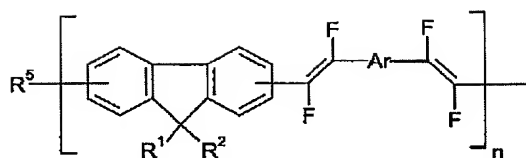


【0058】式4におけるD=フルオレニレンについて、これらの極めて好ましい化合物は、以下のものである： 【化25】

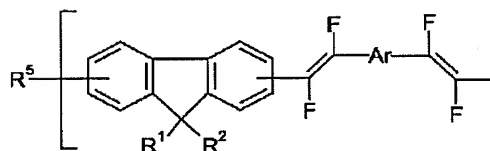
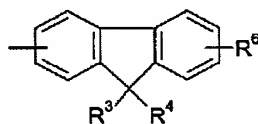


【0059】

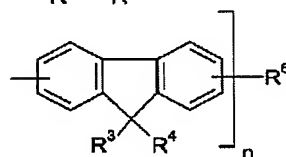
【化26】



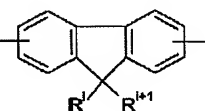
Vd



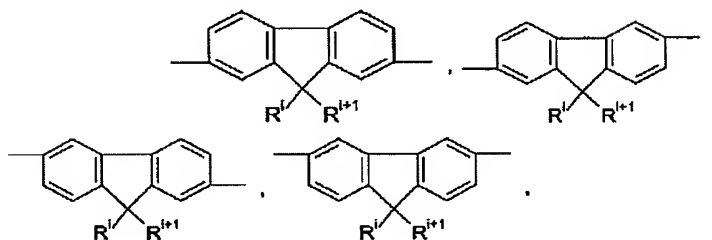
Ve



前記および、以下において



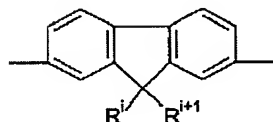
は、



の意味のひとつ、好ましくは、

【0060】

【化27】



を有し、ここで、iは、1または3である。

【0061】これらの好ましい式において、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、好ましくはH、Fまたは任意にフッ素化されている、1～16個のC原子を有するアルキルである。さらに、D' は、極めて好ましくは、Dと同一の意味を有する。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は、好ましくは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> と同一の意味を有する。極めて好ましくは、特に式 I I e、I I f、I V d、I V e、V dおよびV eで表される化合物において、R<sup>3</sup> は、R<sup>2</sup> と同一の意味を有し、R<sup>4</sup> は、R<sup>1</sup> と同一の意味を有する。

【0062】特に好ましいアリールおよびヘテロアリール基は、フェニルであり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上のCH基は、N、ナフタレン、チオフェン、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、フルオレンおよびオキサゾールにより置換されていることができ、これらのすべては、非置換であるか、Lで一置換または多置換されていることができ、ここで、Lは、ハロゲンあるいは1～12個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルまたはアルコキシカルボニル基であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、FまたはC 1により置換されていることができる。極めて好ましくは、Arは、DおよびD' について示した意味の1つを有する。

【0063】本明細書中に示す式において、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup> の1つが、アルキルまたはアルコキシ基である、即ち、末端CH<sub>2</sub> 基が-O-により置換されている場合には、これは、直鎖状または分枝状であることができる。これは、好ましくは直鎖状であり、2～8個の炭素原子を有

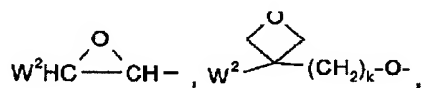
し、従って好ましくは、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロボキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。

【0064】オキサアルキル（即ちここで、1つの $\text{CH}_2$ 基が $-\text{O}-$ により置換されている）は、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサプロピル（＝メトキシメチル）、2-（＝エトキシメチル）または3-オキサブチル（＝2-メトキシエチル）、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニルあるいは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

【0065】フルオロアルキルは、好ましくは $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ （式中、 $i$ は、1～15の整数である）、特に $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}$ または $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、極めて好ましくは $\text{C}_6\text{F}_{13}$ である。ハロゲンは、好ましくは、FまたはClである。

【0066】重合可能または反応性基Pは、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{COO}-$ 、

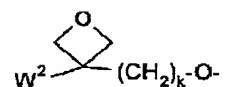
【化28】



$\text{CH}_2=\text{CW}^2-(\text{O})_{k_1}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HS}-\text{CW}^2\text{W}^3-$ 、 $\text{HW}^2\text{N}-$ 、 $\text{HO}-\text{CW}^2\text{W}^3-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^1-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{COO})_{k_1}-\text{Phe}-(\text{O})_{k_2}-$ 、 $\text{Phe}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{HOOC}-$ 、 $\text{OCN}-$ および $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}-$ から選択されており、 $\text{W}^1$ は、H、Cl、CN、フェニルまたは1～5個のC原子を有するアルキル、特にH、Clまたは $\text{CH}_3$ であり、 $\text{W}^2$ および $\text{W}^3$ は、互いに独立して、Hまたは1～5個のC原子を有するアルキル、特にメチル、エチルまたは $n$ -プロピルであり、 $\text{W}^4$ 、 $\text{W}^5$ および $\text{W}^6$ は、互いに独立して、Cl、1～5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 $\text{Phe}$ は、1、4-フェニレンであり、 $k_1$ および $k_2$ は、互いに独立して0または1である。

【0067】特に好ましい基Pは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ および

【化29】



である。極めて好ましいのは、アクリレートおよびオキセタン基である。オキセタンは、重合（架橋）により比較的低い収縮を生じ、これにより、フィルム内の比較的低い応力発生が得られ、秩序づけの一層高い保持および一層少ない欠陥がもたらされる。オキセタン架橋はまた、陽イオン性開始剤を必要とし、これは、遊離基開始剤とは異なり、酸素に対して不活性である。

【0068】スパーサー基Spに関して、当業者にこの目的で知られているすべての基を、用いることができる。スパーサー基Spは、好ましくは、1～20個のC原子、特に1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキレン基であり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上の隣接していない $\text{CH}_2$ 基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{ハロゲン})-$ 、 $-\text{C}(\text{ハロゲン})_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ あるいはシロキサン基により置換されていることができる。

【0069】代表的なスパーサー基は、例えば、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-(\text{SiR}^0\text{R}^{00}-\text{O})_p-$ であり、 $p$ は、2～12の整数であり、 $r$ は、1～3の整数であり、 $\text{R}^0$ および $\text{R}^{00}$ は、式Iに示す意味を有する。

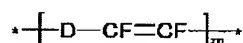
【0070】好ましいスパーサー基は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

【0071】さらに好ましいのは、1つまたは2つの基 $\text{P}-\text{Sp}-\text{X}$ を有する化合物であり、ここで、 $\text{Sp}$ および/または $\text{X}$ は、単結合である。2つの基 $\text{P}-\text{Sp}-\text{X}$ を有する化合物の場合において、2つの重合可能な基P、2つのスパーサー基Spおよび2つの結合基Xの各々は、同一であるかまたは異なることができる。

【0072】重合または共重合により本発明の化合物または混合物から得られたSCLCPは、式IIにおける重合可能な基Pにより形成された主鎖を有する。本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、既知の方法により、またはこれと同様にして合成することができる。

【0073】式II

## 【化30】



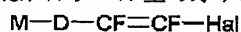
式中、Dは、式Iにおいて定義した通りであり、mは、 $\geq 2$ の整数であり、好ましくは $m \geq 3$ であり、極めて好ましくは $5 \leq m \leq 5000$ である、で表される少なくとも



式中、Dは、式IIにおいて定義した通りであり、Mは、Li、ZnHal' またはMgHal' であり、Hal、Hal' は、互いに独立してClまたはBr、好ましくはClである、で表される有機金属化合物を含む溶液を、少なくとも1種のニッケルおよび/またはパラジウム触媒で処理することを含む。

【0074】式IVで表される有機金属化合物の、少なくとも1種の触媒、好ましくは0価のニッケルおよび/またはパラジウム触媒での処理の結果、ビニレン基におけるHal置換基における反応により、式IIで表されるオリゴマーまたはポリマーが得られる。特に頭尾配向を有する、高いないし極めて高いレジオレギュラリティーが得られる。それぞれのオリゴマーおよびポリマーは、改善された密集密度、最適化された微細構造および高い担体可動性を示す。

【0075】極めて好ましい触媒は、Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Pd(dppb)Cl<sub>2</sub> およびNi(dppb)Cl<sub>2</sub> であり、ここで、dppbは、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンであり、Phは、フェニルであり、およびtBuは、tert.-ブチルである。しかしまた、(ヘテロ)アリールおよび/またはアルケニル基のカップリ



式中、M、DおよびHalは、前に定義した通りである、で表される有機金属化合物を、式V



式中、DおよびHalは、前に定義した通りである、で表される化合物のリチウム化により形成する。

【0079】式Vで表される重要な中間体もまた、本発明の対象である。MがZnHal' またはMgHal' であり、ここで、Hal' が前に定義した通りである場合には、得られた中間体を、それぞれZnHal'<sub>2</sub> またはMgHal'<sub>2</sub> で処理して、式IVで表される化合物を、複分解により得る。好ましくは、ZnHal'<sub>2</sub> はZnCl<sub>2</sub> であり、MgHal'<sub>2</sub> はMgBr<sub>2</sub> である。得られた有機金属化合物、特に有機亜鉛化合物は、有機リチウム化合物よりも反応性が低く、従って不所望



式中、Dは、式Vにおいて定義した通りであり、Hal'' は、ClまたはBr、好ましくはBrである、で表される化合物のそれぞれのグリニヤール試薬または有機リチウム試薬を形成し、および

## III

も1つの繰返し単位を含む、本発明のオリゴマーまたはポリマーを形成する好ましい方法は、式IV

## 【化31】

## IV

ングのために知られている他の触媒を、選択することができる。1または2以上の触媒を、有機金属化合物と比較して、0.1~10mol%、特に0.2~5mol%の範囲において用いる。

【0076】好ましくは、反応を、0℃~120℃、極めて好ましくは20℃~100℃の温度で実施する。反応時間は、通常15分~36時間である。有機金属化合物の好ましい溶媒は、ハロゲン化されていることができる、アルカン、エーテルおよび/または芳香族溶媒およびこれらの混合物である。特に好ましい溶媒は、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルおよびこれらの混合物である。

【0077】反応の性能は、用いられる圧力に対して臨界的に重要ではない。通常、反応は、通常の圧力において起こる。有機金属化合物の濃度は、広範囲で変化させることができる。濃度の好ましい範囲は、0.05~0.5mol/lである。反応溶液からの生成物の回収を、メタノール中への沈殿、続いてソックスレー抽出により促進する。

【0078】本方法の好ましい態様において、式IV

## 【化32】

## IV

## 【化33】

## V

な副反応が減少する。

【0080】リチウム化自体は、当業者に知られている溶媒および反応条件を含む試薬および方法で実施する。好適なリチウム化試薬は、例えばリチウムジイソプロピルアミド(LDA)およびリチウムテトラメチルピペリジン(LiTMP)である。リチウム化を、低温、特に-120℃~+20℃において実施する。

【0081】さらに好ましいのは、式Vで表される化合物を、

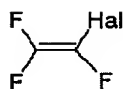
a) 式VI

## 【化34】

## VI

b) 得られたグリニヤール試薬または有機リチウム試薬を、式VII

## 【化35】



式中、Hal は、式 V において定義した通りであり、好ましくは Cl である、で表されるトリフルオロハロエチレンと反応させることを含む方法により合成する態様である。

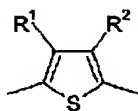
【0082】段階 a) におけるグリニヤール試薬または有機リチウム試薬の形成は、当業者に知られている溶媒および反応条件を含む試薬および方法で実施する。段階 b) におけるグリニヤール試薬の式 VII で表されるトリフルオロハロエチレンとのその後の反応は、有利に同一の反応溶液中で実施する。

【0083】グリニヤール試薬対トリフルオロハロエチレンのモル比は、好ましくは約 0.8 : 1 ~ 1.3 : 1 の範囲内であり、特に約 1 : 1 である。段階 b) における反応のための好ましい温度範囲は、-120℃ ~ +20℃、特に -80℃ ~ 0℃ である。

【0084】前記した方法、態様および式 V で表される重要な中間体の極めて好ましい態様において、D は、式 1

【化 36】

VII



1

式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、式 I において定義した通りであり、

—前記した態様のグリニヤール試薬または有機リチウム試薬、

—第 1 の好ましい態様におけるリチウム化試薬、

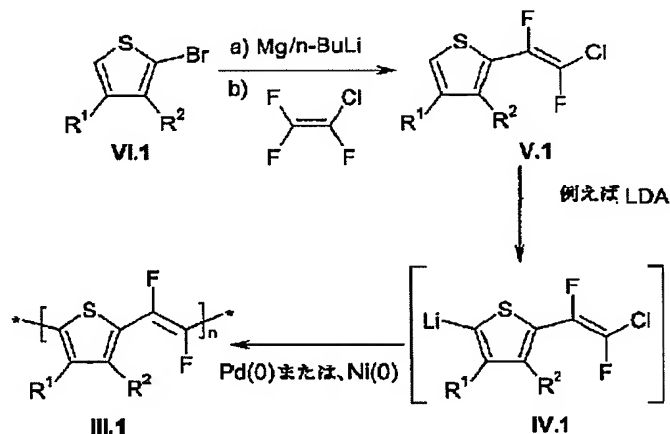
—本発明の主要な方法における式 IV で表される有機金属化合物

と非反応性である、で表される置換チオフェニレンである。

【0085】D が式 1 で表されるチオフェニレンである、好ましい態様を含む、本発明の方法を、図式 1 において例示的に示し、以下に記載する。

図式 1 :

【化 37】



【0086】2-ブromo-3-アルキルチオフェン VI. 1 の合成は、報告されており [参考文献 15 参照]、例えば、これは、3-アルキルチオフェンの臭素化から容易に入手可能である。VI. 1 のグリニヤール試薬または有機リチウム試薬の形成および低温でのクロロトリフルオロエチレンとの反応により、重要な中間体 V. 1 が得られる。低温における、例えば LDA または LiTMP でのリチウム化は、専ら、5-位において起こる。0 価のニッケルまたはパラジウム触媒でのこの中間体の処理は、加温の際に、塩化ビニルにおける反応により、レジオレギュラーなポリマーを生成する。好ましい触媒は、Pd(dppb)Cl<sub>2</sub>、Ni(dppb)Cl<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および Pd(PtB

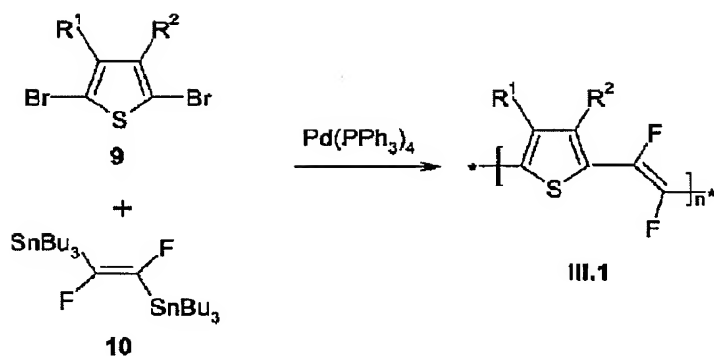
u<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含む。他の変法は、有機リチウム中間体 V. 1 を ZnCl<sub>2</sub> または MgBr<sub>2</sub> で複分解して、それぞれの有機亜鉛または有機マグネシウム試薬を形成することを含む。再び、ポリマーの形成は、ニッケルまたはパラジウム触媒を有機金属化合物 IV. 1 に加えた後に起こる。

【0087】図式 2 において、オリゴマーおよびポリマー III. 1 もまた、置換 2, 5-ジブromothiophene (9) の、ビス有機スズ試薬 (10) とのスティレカップリングにより得ることができる [参考文献 11 参照]。

図式 2 :

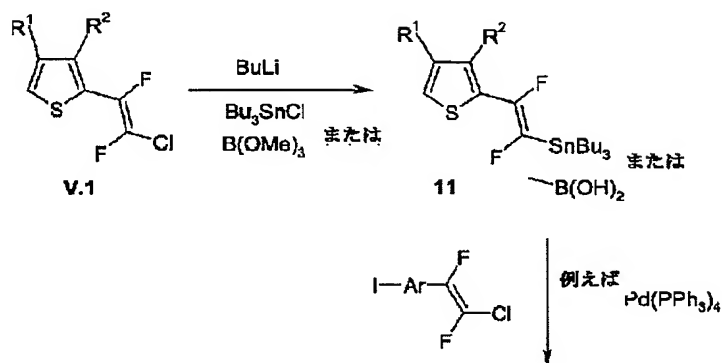
【化 38】





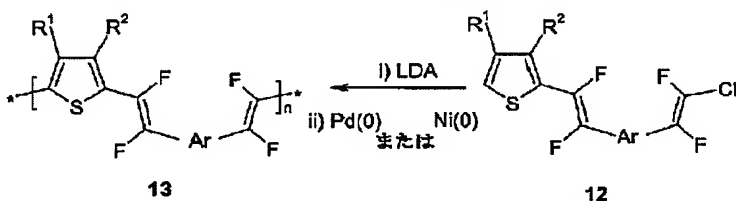
【0088】本発明のコオリゴマーおよびコポリマーを生成する好ましい合成経路を、以下の反応図式に示し、以下に記載する。

図式3：  
【化39】



【0089】

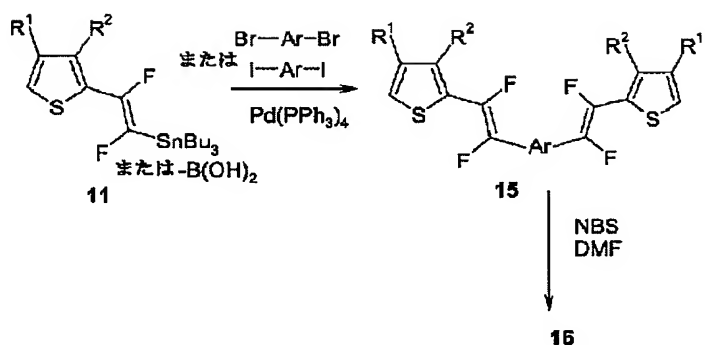
【化40】



【0090】重要な中間体V. 1は、ビニル性塩素において、*n*-または*sec*-ブチルリチウム (BuLi) での処理により、低温においてリチウム化されて、有機リチウムを形成する。対応するグリニヤール試薬もまた、マグネシウム金属での処理により調製することができる。得られた有機金属化合物の塩化トリブチルスズまたはホウ酸トリメチルでの処理により、有機スズまたはホウ酸(boronic acid)中間体 (11) が得られる。共

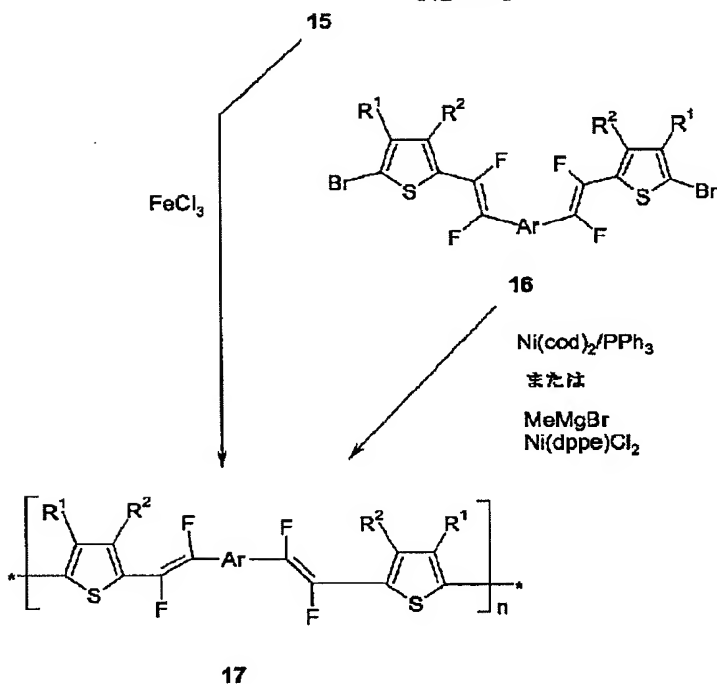
に、通常的手法により単離することができる安定な化合物である。有機スズ化合物のヨウ化アリールとのスティレカップリングまたはホウ酸のヨウ化アリールとのスズキカップリングにより、重要な中間体12が得られる。これを、前記と同一の手順により重合して、オリゴマーまたはポリマー13を得る。

図式4：  
【化41】



【0091】

【化42】



【0092】2当量の11の、ジヨードアリアルまたはジブロモアリアル単位とのスティレまたはスズキカップリングにより、ビス(チエニル)アリアル化合物15が得られる。これを、塩化第二鉄での処理により直接重合することができる。あるいはまた、二重結合の存在下でのチオフェン核の臭素化を、N-ブロムスクシンイミド(NBS)で、ジメチルホルムアミド(DMF)中で達成することができる[参考文献11参照]。次に、得られた中間体16の重合が、ビス(1,5-シクロオクテジエン)ニッケル、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、(ヤマモトカップリング)または1当量のメチルマグネシウムブロミドでの、ニッケル触媒、例えば1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-ニッケル(II)ジクロリド $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ の存在下での処理により起こり[参考文献16参照]、従ってオリゴマーまたはポリマー17が得られる。

【0093】前に示した、記載を含む反応図式は、Dが

チオフェニレン基である場合に該当し得るのみならず、従属式2、3および4におけるDの他の意味、特にDが従属式3における2,5-二置換1,4-フェニレンである場合にも該当し得る。

【0094】本発明の他の観点、本発明の化合物および材料の酸化形態および還元形態の両方に関する。電子の損失または獲得の結果、高い導電性を有する高度に非局在化されたイオン性形態が形成する。このことは、一般的なドーパントに暴露する際に生じ得る。好適なドーパントおよびドーピング方法は、例えば、EP 0 528 662、US 5,198,153またはW096/21659から、当業者に知られている。

【0095】ドーピングプロセスは、代表的に、半導体材料を酸化剤または還元剤で酸化還元反応において処理して、対応する対イオンが用いられるドーパントから由来する、材料中の脱局在したイオン性中心を形成することを意味する。好適なドーピング方法は、例えば、大気

圧または減圧においてドーピング蒸気に暴露し、ドーパントを含む溶液中で電気化学的にドーピングし、ドーパントを、熱的に拡散すべき半導体材料と接触させ、ドーパントを半導体材料中にイオン注入することを含む。

【0096】電子が担体として用いられる際には、好適なドーパントは、例えば、ハロゲン（例えば、 $I_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Ba_2$ 、 $ICl$ 、 $ICl_3$ 、 $IBr$ および $IF$ ）、ルイス酸（例えば、 $PF_5$ 、 $AsF_5$ 、 $SbF_5$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $BBr_3$ および $SO_3$ ）、プロトン酸、有機酸またはアミノ酸（例えば、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HClO_4$ 、 $FSO_3H$ および $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例えば、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $NbF_5$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoF_5$ 、 $MoCl_5$ 、 $WF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $UF_6$ および $LnCl_3$ （ここで、 $Ln$ は、ランタノイドである））、陰イオン（例えば、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $I_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ および種々のスルホン酸の陰イオン、例えばアリール $SO_3^-$ ）である。

【0097】正孔が担体として用いられる際には、ドーパントの例は、陽イオン（例えば、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ および $Cs^+$ ）、アルカリ金属（例えば、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ および $Cs$ ）、アルカリ土類金属（例えば、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ ）、 $O_2$ 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 $H_2IrCl_6$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FSO_2OOSO_2F$ 、 $Eu$ 、アセチルコリン、 $R_4N^+$ （ $R$ は、アルキル基である）、 $R_4P^+$ （ $R$ は、アルキル基である）、 $R_6As^+$ （ $R$ は、アルキル基である）および $R_3S^+$ （ $R$ は、アルキル基である）である。

【0098】本発明の化合物および材料の導電性形態を、アプリケーション、例えば有機発光ダイオードアプリケーションにおける電荷注入層およびITOフラット化層、フラットパネルディスプレイおよびタッチスクリーン用のフィルム、帯電防止フィルム、印刷された導電性基板、電子的アプリケーションにおけるパターンまたはトラクト(tract)、例えば印刷回路板およびコンデンサ（しかしこれらには限定されない）における有機「金属」として用いることができる。

【0099】1つまたは2つ以上の基 $P-Sp-X$ を含む本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、他の重合可能な化合物と、重合可能な基 $P$ を介して重合または共重合させることができる。これは、好ましくは、好ましくは本発明の半導体材料を含む電子的または光学

的デバイスの製作中の、材料の被覆された層のインサイチュ重合によって実施される。液晶材料の場合において、これらは好ましくは、重合前にこれらの液晶状態において、ホメオトロピック配向中に整列し、ここで共役 $\pi$ 電子系は、電荷移動の方向に直交する。これにより、分子間距離が最小になり、従って次に、分子間で電荷を移動させるのに必要なエネルギーが最小になることが確実になる。

【0100】次に、分子は、重合または架橋されて、液晶状態の均一な配向が固定される。整列および硬化が、材料の液晶相または中間相において実施される。この手法は、当技術分野において知られており、一般的なものとして、例えば、D.J. Broer, et al., *Angew. Makromol. Chem.* 183, (1990), 45-66に記載されている。

【0101】液晶材料の整列は、例えば、材料を被覆する基板の処理、被覆中または被覆後の材料の剪断、被覆した材料への磁場または電場の適用、あるいは界面活性化化合物の液晶材料への添加により達成することができる。整列手法の概観は、例えば、I. Sageにより、"Thermotropic Liquid Crystals", G. W. Gray編、John Wiley & Sons, 1987, 75-77頁中に、およびT. UchidaおよびH. Sekiにより、"Liquid Crystals - Applications and Uses Vol. 3", B. Bahadur編、World Scientific Publishing, Singapore 1992, 1-63頁中に示されている。整列材料および手法の概観は、J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 78, Supplement 1 (1981), 1-77頁により示されている。

【0102】重合は、熱または化学線への暴露により起こる。化学線は、光、例えばUV光、IR光または可視光線での照射、X線またはガンマ線での照射あるいは高エネルギー粒子、例えばイオンまたは電子での照射を意味する。好ましくは、重合は、非吸収性波長においてUV照射により実施される。化学線のための源として、例えば単一のUVランプまたはUVランプのセットを用いることができる。高いランプ出力を用いれば、硬化時間を減少させることができる。化学線のための他の可能な源は、レーザー、例えばUVレーザー、IRレーザーまたは可視レーザーである。

【0103】重合は、好ましくは、化学線の波長において吸収を示す開始剤の存在下で実行する。例えば、UV光線により重合する際には、UV照射下で分解して重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を用いることができる。アクリレートまたはメタクリレート基を有する重合可能な材料を硬化させる際には、好ましくはラジカル光開始剤を用い、ビニル、エポキシドおよびオキセタン基を有する重合可能な材料を硬化させる際には、好ましくは陽イオン系光開始剤を用いる。また、加熱された際に分解して、重合を開始する遊離基またはイオンを生成する重合開始剤を用いることが可能である。ラジカル重合のための光開始剤として、例え

ば、市場で入手できるアーガキュア(Irgacure) 651、アーガキュア184、ダロキュア(Darocure) 1173またはダロキュア4205(すべてCiba Geigy AGから)を用いることができ、一方陽イオン性光重合の場合には、市場で入手できるUVI 6974(Union Carbide)を用いることができる。

【0104】重合可能な材料は、さらに、1種または2種以上の他の好適な成分、例えば触媒、増感剤、安定剤、阻害剤、連鎖移動剤、同時反応モノマー、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤(hydrophobing agent)、接着剤、流動改善剤、消泡剤、脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、補助剤、着色剤、染料または顔料を含むことができる。

【0105】1つまたは2つ以上の基P-Sp-Xを含むモノマー、オリゴマーおよびポリマーはまた、重合可能なメソゲン性化合物と共重合して、液晶相挙動を誘発するか、または、式Iで表されるメソゲン性材料の場合には、これを増強することができる。コモノマーとして適する重合可能なメソゲン性化合物は、従来技術において知られており、例えばW093/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; W095/22586およびW097/00600に開示されている。

【0106】SCLCPは、本発明の重合可能な化合物または混合物から、前記した方法により、または、例えば、ラジカル性、陰イオン性または陽イオン性連鎖重合、重付加または重縮合を含む、当業者に知られている従来の重合手法により、製造することができる。重合は、例えば、被覆および予備整列を必要とせずに、溶液中での重合として、またはインサイチュでの重合として実行することができる。また、SCLCPを、本発明の化合物を好適な反応性基またはこれらの混合物で、重合類似反応において予め合成されたアイソトロピックまたは異方性ポリマー主鎖にグラフトすることにより形成することが可能である。

【0107】例えば、末端水酸基を有する化合物を、側方カルボン酸またはエステル基を有するポリマー主鎖に結合させることができ、末端イソシアネート基を有する化合物を、遊離の水酸基を有する主鎖に加えることができ、末端ビニルまたはビニルオキシ基を有する化合物を、例えば、Si-H基を有するポリシロキサン主鎖に加えることができる。また、SCLCPを、従来のメソゲン性または非メソゲン性コモノマーと共に、本発明の化合物から共重合または重合類似反応により形成することが可能である。好適なコモノマーは、当業者に知られている。原則的に、所望のポリマー形成反応を受けることができる反応性または重合可能な基、例えば前に定義した重合可能なまたは反応性基Pを担持する、業界において知られているすべての従来のコモノマーを用いることが可能である。

【0108】代表的なメソゲン性コモノマーは、例え

ば、W093/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; W095/22586およびW097/00600に述べられているものである。代表的な非メソゲン性コモノマーは、例えば、1~20個のC原子を有するアルキル基を有するアルキルモノまたはジアクリレートあるいはアルキルモノまたはジメタクリレート、例えばメチルアクリレートまたはメチルメタクリレート、トリメチルアロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。

【0109】特に、本発明のオリゴマーおよびポリマーは、これらの化合物の溶液を用いた製造方法を可能にする、有利な可溶特性を示す。従って、層および被膜を含むフィルムを、低費用生産手法、例えば回転塗布により生じさせることができる。好適な溶媒または溶媒混合物は、アルカンおよび/または芳香族化合物、特にこれらのフッ素化誘導体を含む。好ましい溶媒は、プロピレングリコールモノエチルアセテート、メトキシプロパノール、乳酸エチル、シクロヘキサノンおよびシクロプロパノンおよびこれらの溶媒を1種または2種以上含む混合物である。

【0110】本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、光学的、電子的および半導体材料として、特に電界効果トランジスタ(FET)における電荷移動物質として、光起電またはセンサー材料として、電子写真アプリケーションに、および他の半導体アプリケーションに有用である。有機半導電性材料を、ゲート誘電体とドレインおよびソース電極との間にフィルムとして配置した、このようなFETは、一般的に、例えばUS5,892,244、W000/79617、US5,998,804から知られる。また、参考文献1、3および10参照。本発明のこれらの材料の可溶特性は、溶液加工に対して従順性とし、従ってリールからリールへの被覆等の手法による、低費用であり、高容積の製造が可能である。

【0111】従って、これらのFETの好ましいアプリケーションは、例えば集積回路、TFTディスプレイおよびセキュリティーアプリケーションである。セキュリティーアプリケーションにおいて、電界効果トランジスタおよび半導電性材料を有する他のデバイス、例えばトランジスタまたはダイオードを、有価証券、例えば銀行手形、クレジットカードまたはIDカード、国のIDドキュメント、ライセンスまたは金銭的価値を有するすべての製品、例えば切手、チケット、株券、小切手等を証明し、偽造を防止するためのID札またはセキュリティーマーキングに用いることができる。

【0112】あるいはまた、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、有機発光デバイスまたはダイオード(OLED)、例えばディスプレイアプリケーションにおいて、または例えば液晶ディスプレイのバックライトとして用いることができる。一般的なOLEDは、多層構造を用いて実現される。発光層は、一般的に、1

つまたは2つ以上の電子移動および／または正孔移動層の間にはさまれる。電圧を印加することにより、電荷担体としての電子および正孔は、発光層の方向に移動し、ここで、これらの組み替えにより、励起および従って発光層中に含まれるルモフォア(lumophor)単位のルミネセンスが得られる。

【0113】本発明の化合物、材料およびフィルムを、これらの電気的および／または光学的特性に対応して、1つまたは2つ以上の電荷移動層および／または発光層において用いることができる。さらに、発光層内でのこれらの使用は、本発明の化合物、材料およびフィルムが、これら自体エレクトロルミネセント特性を示すか、あるいはエレクトロルミネセント基または化合物を含む場合に、特に有利である。OLEDにおいて用いるための好適なモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の選択、特徴づけおよび加工は、一般的なものとして、当業者により知られている。例えばMeerholz, *Synthetic Materials*, 111-112, 2000, 31-34, Alcala, *J. Appl. Phys.*, 88, 2000, 7124-7128およびここに引

用されている文献参照。

【0114】他の使用において、本発明の化合物、材料またはフィルム、特にフォトルミネセント特性を示すものは、例えばEP 0 889 350 A1に、またはC. Weder et al., *Science*, 279, 1998, 835-837により記載されているディスプレイデバイスの光源の材料として用いることができる。

【0115】従って、本発明の他の観点は、本発明の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを、これらのドーピングされた形態で任意に含む、前記した半導電性部品、例えばFET、あるいはOLEDアプリケーション、例えばエレクトロルミネセントディスプレイまたは液晶ディスプレイのバックライト、光起電またはセンサーデバイスにおいて、電池における電極材料として、光伝導体として、および電子写真式アプリケーションのためである。

【0116】参考文献：

【外1】

1. H. E. Katz, Z. Bao and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 5, 359.
2. S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 1854.
3. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, 1998, **280**, 1741-1744.
4. H. Sirringhaus, et al., *Nature*, 1999, **401**, 685-688.
5. H. Sirringhaus, et al., *Synthetic Metals*, 2000, **111-112**, 129-132.
6. H. Sirringhaus, N. Tessler, D. S. Thomas, P. J. Brown, R. H. Friend, *Adv. Solid State Phys.*, 1999, **39**, 101.
7. Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 4108.
8. L. Robitaille and M. Leclerc, *Macromol.* 1994, **27**, 1847-1851.
9. S. Doi et al., *Synthetic Metals*, 1993, **55-57**, 4174-4179.
10. H. Fuchigami et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 1372-1374.
11. R. D. McCullough and R. S. Loewe, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3214-3221.
12. US 5,892,244.
13. WO 96/21659.
14. A. B. Shtrarev and Z. Chvatal, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 5608-5614.
15. Hoffmann et al., *Synthetic Communications*, 1999, **29**, 1607-1610.
16. Loewe, R.S., S.M. Khersonsky, and R.D. McCullough, *Advanced Materials* 1999, **11**(3), 250-253.

【0117】

【実施例】例1

2-(2'-クロロ-1, 2-ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン(V. 1, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=ヘキシル)

窒素下の乾燥3つ首フラスコ中で、n-BuLi(ヘキサン中1.6M、15ml)を、乾燥THF(30ml)で希釈し、-78℃に冷却した。ブローモ-3-ヘキ

シルチオフェン(5.0g、0.02mol)を、15分間にわたり滴下した。反応を、-78℃で2時間かきまぜた。別のフラスコ中で、クロロトリフルオロエチレン(15ml、過剰量)を液化し、-42℃で攪拌した。チオフェンの溶液を、カニューレを介して30分間にわたり加え、反応を、-42℃で4時間かきまぜた。反応を、RTに加温し、さらに14時間攪拌した。

【0118】反応を、飽和塩化アンモニウムで反応停止

し、THF (3×50ml) で抽出した。混ぜ合わせた有機物質を、食塩水で洗浄し、乾燥し (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、濾過し、減圧下で濃縮して、黄色の油 (4.70g) を得た。これをさらに、シリカ (溶出液: ガソリン) を通しての濾過により精製して、2-(2'-クロロ-1, 2-ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン (4.50g, 85%) を、シス/トランス異性体の混合物 (1:4) として得た。純度 (HPLC) = 96%。MS (EI) 264 (d, M<sup>+</sup>)。還流比ヘッドを有する充填塔を通しての高度な真空での蒸留 (0.1mbar, 70~71℃) により、2.6g の生成物が得られた。純度 (HPLC) >99%。<sup>19</sup>F NMR により、予測されたシグナルが明らかになり、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR は、シス/トランス異性体の存在により複雑になった。

#### 【0119】例2

5-(2'-クロロ-1, 2-ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン (V. 1, R<sup>1</sup> = ヘキシル, R<sup>2</sup> = H)

3-ヘキシルチオフェン (30g, 0.179mol) を無水ガソリン (40~60℃, 100ml) に溶解した溶液を、-10℃に冷却し、ジイソプロピルアミン (新たに蒸留した、18.1g, 0.179mol) および TMEDA (33g, 0.28mol) を加えた。n-BuLi (ヘキサン中 1.6M, 113ml, 0.18mol) を、-10℃において、30分間にわたり滴下した。溶液を、1時間にわたり 0℃に加熱し、次にカニューレを介して、クロロトリフルオロエチレンの溶液に -78℃で加えた。

【0120】反応を、RT に2時間にわたり加熱し、さらに16時間攪拌した。反応を、飽和塩化アンモニウムで反応停止し、THF (3×50ml) で抽出した。混ぜ合わせた有機物質を、食塩水で洗浄し、乾燥し (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、濾過し、減圧下で濃縮して、黄色の油 (4

7g) を得た。還流比ヘッドを有する充填塔を通しての高度な真空での蒸留 (0.1mbar, 70~71℃) により、13.0g の生成物が得られた。純度 (HPLC) >99%。MS (EI) 264 (d, M<sup>+</sup>)。<sup>19</sup>F NMR により、予測されたシグナルが明らかになり、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR は、シス/トランス異性体の存在により複雑になった。

#### 【0121】例3

ポリ (ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン 新たに蒸留したジイソプロピルアミン (0.23g, 3.11mmol) を乾燥 THF に窒素下で 0℃で溶解した溶液に、n-BuLi (ヘキサン中 1.56M, 1.9ml, 9.98mmol) を加えた。溶液を、10分間 0℃でかきまぜ、次に -78℃に冷却した。2-(2'-クロロ-1, 2-ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン (0.75g, 2.83mmol) を、滴下し、反応を、-78℃で4時間攪拌した。ZnCl<sub>2</sub> をジエチルエーテル (1M, 3.1ml, 3.1mmol) に溶解した溶液を加え、反応を、さらに1時間攪拌した。

【0122】別のシュレンクフラスコ中で、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン (55.6mg, 0.13mmol) および トリス (ベンジリデンアセトン) ジパラジウム (59.7mg, 0.065mmol) を無水 NMP (5ml) に溶解した溶液を調製した。有機亜鉛試薬を、シュレンクフラスコ中にカニューレにより移送し、混合物を、100℃に18時間にわたり加熱した。反応を冷却し、メタノール中に注入し、得られた沈殿物を濾過した。これを、メタノールで洗浄して、ポリ (ジフルオロビニル)-3-ヘキシルチオフェン (0.11g, 16%) を得た。ゲル透過クロマトグラフィーにより、Mn = 1900、Mw = 9600 が示される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
// C08L 65:00

識別記号

FI  
C08L 65:00

ターコード (参考)

(71) 出願人 591032596  
Frankfurter Str. 250,  
D-64293 Darmstadt, Fed  
eral Republic of Ge  
rmany

(72) 発明者 マーティン・ヒューニー  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250

(72) 発明者 ルイーズ・ファランド  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250

(72) 発明者 マーク・ジルズ  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250

(72)発明者 マーカス・トンプソン  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250  
(72)発明者 スティーブン・ティルニー  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250  
(72)発明者 マキシム・シュクノフ  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250

(72)発明者 デービッド・スパロウ  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250  
(72)発明者 イアン・マックローチ  
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
シュタット フランクフルター シュトラ  
ーセ 250  
Fターム(参考) 4F071 AA61 AA69 AF35 AF37 AF53  
AG05 AH12 AH19 BC01  
4J032 BA03 BA04 BB03 BB06 BC03  
BD02 CA03 CA62 CB03 CC07  
CD02 CD09 CF02 CG01 CG08  
5G307 HA02 HB06 HC01

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to new mono- \*\* oligo and \*\*\*\*- difluorovinyl- (hetero) arylene, the liquid crystal material which can be polymerized, and anisotropy polymer film including the gestalt doped oxidatively or reductively. This invention relates to these use as the semiconductor or charge transfer material containing these manufacturing methods, a field effect transistor, electroluminescent one, optical electrification, and a sensor device further. [ in / electrooptic / optical and / or / an electron device ] This invention relates to the field effect transistor and semi-conductive parts containing still newer mono- \*\* oligo and \*\*\*\*- difluorovinyl- (hetero) arylene. This invention relates to security marking or a device and an electric charge pouring layer, a flattening layer, an antistatic film, a conductive substrate, or a pattern. This invention relates to these composition and important intermediate compounds again.

[0002]

[Description of the Prior Art] It indicates that organic materials are promising as an active layer in a recent-years and organicity base thin film transistor and an organic field effect transistor (OFET) [refer to reference 1]. Such a device has the potential application in the switching element in a smart card, a security card, and a flat-panel display. It is thought that organic materials have an advantage on the substantial expense which surpasses these silicon prototypes in order that this may make a wide range quick manufacture course possible, when these can be made to vapor-deposit from a solution.

[0003] The performance of this device is due to the charge carrier movability of semi-conductive material, and a current ON-and-OFF ratio theoretically.

Therefore, the ideal semiconductor must have the high charge carrier movability ( $>1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) combining the low conductivity and this in an OFF state.

It is important that semi-conductive material has ionization potential with this high comparatively stably to oxidation by oxidation since it results in the lowered device performance.

[0004] The known compound in which it is shown that it is an effective p-type semiconductor for OFET is pentacene [refer to reference 2]. When it was made to vapor-deposit as a thin film with vacuum deposition, having a very high current ON-and-OFF ratio with this larger than the carrier movability exceeding  $1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $10^6$  was shown. However, vacuum deposition is the expensive processing technology unsuitable for manufacture of a large area film.

[0005] Generally, poly (3-alkyl thiophene) can be a solution which shows the improved fusibility, is processed and manufactures a large area film. :head to tail linkage (HT) or \*\*\*\* combination (HH) which can introduce 3-alkyl substituent into the polymer chain which has two sorts of different orientation. The advanced REJIO regularity (regioregularity) brings about the improved fine structure which was crowded and optimized, and brings about the improved charge carrier movability [the references 3 and 4 and five references]. However, poly (3-alkyl thiophene) has comparatively low ionization potential, and is easy to be doped in the air [refer to reference 6].

[0006] REJIO -- regular poly (3-hexylthiophene), although it has the charge carrier movability of



$1 \times 10^{-5} - 4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Having a low current ON-and-OFF ratio ( $10 - 10^3$ ) rather is reported [refer to reference 7]. The fluorinated poly (alkyl thiophene) was studied by L. Robitaille and M. Leclerc [refer to reference 8]. It was found out that it is meltable to octafluoro toluene in poly [3-(tridecafluorononyl) thiophene]. However, as compared with this alkyl analog, this showed the inferior electronic characteristic, and this contributed to still lower REJIO regularity.

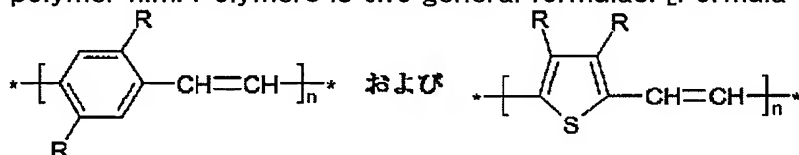
[0007]Poly (p-phenylenevinylene) (PPV) was studied by S. Doi et al. and it was observed that it is efficient as [reference 9 reference], luminescence, and an electron hole moving material. Poly (thienyl vinylene) (PTV) was indicated as a conductive layer between an ITO layer and an electron hole moving material.

[0008]Poly (2,5-thienylene vinylene) (PTV) was characterized as a semiconductor in a thin film transistor (TFT) [refer to reference 10]. Polymer itself is insolubility.

Fusion was impossible, therefore it was continuously processed by heat treatment via the soluble precursor.

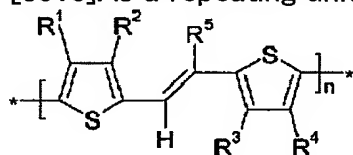
For low ionization potential, p doping with oxygen of air was produced automatically. However, degradation of polymer by oxidation, especially a thin film reduces the performance of a device [refer to reference 11]. It was found out that the carrier movability is equal to the thing of alpha-Si TFT dramatically depending on the pi conjugate length of PTV.

[0009]The manufacture of the field effect transistor (FET) on which pi conjugate polymer film acts as a semiconductor layer is indicated to US 5,892,244 [the reference 12]. A polymer precursor film meltable to a solvent forms. Next, a precursor film changes to pi conjugate polymer film. Polymers is two general formulas. [Formula 14]



R is expressed among a formula by one of H, alkyl, or the alkoxy \*\*\*\*\* \*\*.

[0010]As a repeating unit, it is a formula. [Formula 15]



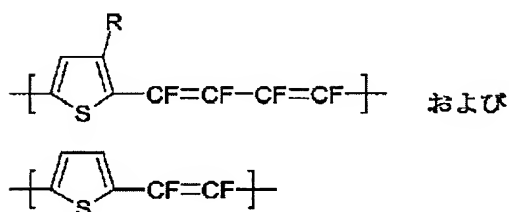
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , and  $R^4$  are an electron release substituent or hydrogen among a formula.

The compound and polymer including the gestalt by which these negative ion was doped in which  $R^5$  has \*\* which is an electron attraction substituent are indicated by WO 96/21659[reference 13].

For composition, chemical and the electrochemical polymerization is indicated. These electric conductivity and these use [ electronic and ] in a photoelectron device (LED), for example, a light emitting diode, are described.

[0011][reference 11 reference] by which poly (3-dodecyl thienylene vinylene) (PDDTV) was compounded, and the effect of structural regularity was studied by R.D. McCullough and R.S. Loewe. manufacture by the Heck (Heck) polymerization -- REJIO -- irregular PDDTV is obtained -- a SUTIRE (Stille) polymerization -- at least 90% REJIO -- regular PDDTV which carried out the head to tail linkage was obtained.

[0012]Poly (2,5-thienylene F-polyene) composition is indicated by A. B. Shtrarev and Z. Chvatal [refer to reference 14]. It is a unit, respectively by a reaction with F-1 of 2,5-dilithio or a 2,5-bis (bromo magnesio)thiophene, 3-butadiene, and F-ethylene. [Formula 16]



The oligomer which has \*\* whose R is H or CH<sub>3</sub> was obtained among the formula.

[0013]2,5-thienylene F-ethenylene showed the minimum fusibility to ether as compared with corresponding F-swine JIENIREN. The-2,5-screw [2-(2-thienyl)-1,2-difluoroethenyl]-thiophene which are two substitution products (E,E) showed the reversible pneumatic phase.

[0014]GB 2303633 is related with conjugated polymer or oligomer including the arylene vinylene unit which has the vinylidene bond groups of an aromatic ring or E gestalt which has an electron attraction substituent containing fluoride or perfluoro-alkyl. The desirable trifluoromethyl group which the example has mentioned stabilizes oligomer and polymer to degradation under an exposure for this large three-dimensional height, and controlling oxidation is indicated. As a result, the improvement of the efficiency of LED by introducing such materials as a luminous layer or an electronic transition layer is charged.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide a new material for compounding to use as the semiconductor or charge transfer material which has easy and high charge mobility, good processability, and the improved oxidation stability. Other purposes of this invention provide the synthetic pathway for oligomer of this invention, and polymer which brings about high REJIO regularity, and there are in indicating an intermediate compound. Other purposes of this invention are related with advantageous use of a monomer, oligomer, and polymer including the gestalt by which this invention was doped oxidatively or reductively. Other purposes of this invention are clear to a person skilled in the art from the following statements promptly.

[0016]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that these purposes could be attained by providing a new monomer based on difluorovinyl-(hetero) arylene, oligomer, and polymer.

[0017]If two negativity electrically fluorinated substituents are introduced on vinylidene bond groups, electron affinity of a conjugated system will increase. susceptibility [ as opposed to / a monomer, oligomer, and polymer of this invention generally show oxidation potential which increased as compared with a PTV analog, and / doping ] low one layer -- and -- therefore, still higher stability is brought about. Indicated material shows improved fusibility and order attachment which increased again as compared with an analog which is not alkylated.

[0018]Unlike other substituents, according to a size of a fluorine atom being small, three-dimensional stress from oligomer or polymer backbone decreases, and this may produce deviation from smoothness. A monomer, oligomer, and polymer of this invention show conjugate of a high grade, and high density, and bring about high charge carrier movability combining outstanding semiconductor characteristic, especially large ON-and-OFF ratio.

[0019]Other viewpoints of this invention consist of a core including one or two difluorovinyl-(hetero) arylene units or more, It is related with a reactant meso gene which the above-mentioned core has combined with a basis in which one or two polymerizations are possible via a spacer group arbitrarily including other conjugate portions which form an extended conjugated system with a difluorovinyl-(hetero) arylene unit. Reactant meso genes are whether a liquid crystal phase can be induced or reinforced and these the very thing liquid crystallinity. setting these to these intermediate phases -- order attachments -- it being able to \*\* and align and a basis which can polymerize, An improved semiconductor material which polymerizes or constructs a bridge by in situ (in situ), and forms a coherence polymer film which has order or a single domain of a long range of a high grade, therefore has high stability and the high charge

carrier movability can be obtained.

[0020]Other viewpoints of this invention are related with a liquid crystal polymer which is obtained from a reactant meso gene of this invention, and processes this further from a solution as a thin layer for using in a semiconductor device next, especially liquid crystal side chain polymer.

[0021]Other viewpoints of this invention are related with a monomer of this invention which is doped oxidatively or reductively and forms conductive ionic species, oligomer and polymer, material, or a polymer film. Other viewpoints of this invention are conductive substrates or patterns for an electric charge pouring layer, a flattening layer, an antistatic film, electronic application, or flat-panel displays containing a monomer, oligomer or polymer, material, or a polymer film of this invention.

[0022]Generating oligomer and a polymeric material which have very high REJIO regularity in which a synthetic pathway of this invention is high, especially head-tail orientation was found out.

[0023]A definition-of-term term "liquid crystallinity or meso gene nature material", or "liquid crystallinity or a meso gene nature compound" means material or a compound containing a meso gene nature group of one or two stick types or more, a thin piece-of-wood type, or a disk type, i.e., a basis which has the capability to induce a liquid crystal phase action. A compound or material containing a meso gene nature group does not necessarily need to show these the very thing liquid crystal phase. When these polymerize a meso gene nature compound, materials, or these mixtures only in a mixture with other compounds, it is possible for a liquid crystal phase action to be shown.

[0024]a compound which can participate in a polymerization reaction [ term / "a polymerization is possible" ], for example, radical character, or an ion sex linkage polymerization, a polyaddition, or a polycondensation, or a basis -- and -- for example, A reactive compound or a reactant group a graft can be carried out to polymer backbone in a polymerization similar reaction by condensation or addition of is included. A term "film" contains a tunic or a layer between two substrates on independence nature which shows some remarkable mechanical stability and flexibility, i.e., a film which stands independently, and a supporting board.

[0025]Outline this invention of an invention relates to a monomer, oligomer, and polymer containing at least one difluorovinyl-(hetero) allylene group. This invention relates to a liquid crystal material containing one sort or two sorts or more of monomers, oligomer, or polymer of this invention and which can be polymerized further. This invention relates to an anisotropy polymer film which has the charge transfer characteristic obtained from a liquid crystal material which can further polymerize.

[0026]This invention as a semiconductor [ electrooptic / still more nearly optical / of a monomer of this invention, oligomer, and polymer /, and / or ] in an electron device, or charge transfer material, For example, parts of an integrated circuit and a field effect transistor (FET), for example, a thin film transistor in flat-panel display application, Or it is related with use in semi-conductive parts for an electric wave method recognition (RFID) card and organic light emitting diode (OLED) application, an electroluminescent display device, a back light, optical electrification, or a sensor device.

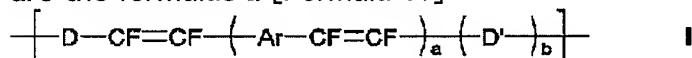
[0027]This invention contains one sort or two sorts or more of monomers, oligomer, or polymer of this invention further, for example, it as parts of an integrated circuit, As a thin film transistor in flat-panel display application, Or it is related with a field effect transistor (FET) in an electric wave method recognition (RFID) card, OLED, an electroluminescent device, a RFID card, a back light, optical electrification, a sensor device, or an electro photography type storage device.

[0028]This invention relates to security marking or a device which contains one sort or two sorts or more of monomers, oligomer or polymer, material that can be polymerized, a polymer film, FET, or a RFID card of this invention further, respectively. This invention relates to a monomer of this invention which was doped still more oxidatively or reductively and formed a conductive ionicity kind, oligomer and polymer, material, or a polymer film.

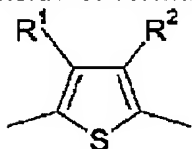
[0029]This invention relates to a conductive substrate or a pattern for an electric charge pouring layer, a flattening layer, an antistatic film, electronic application, or flat-panel displays containing

a monomer, oligomer or polymer, material, or polymer of this invention further. This invention is the method of forming further oligomer or polymer containing a difluorovinyl-(hetero) allylene group as a repeating unit, and relates to said method of processing a solution of an organic metal compound by nickel or a palladium catalyst. Other viewpoints of this invention are related with an important intermediate compound of a method of this invention.

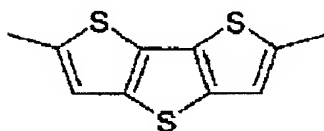
[0030] A monomer, oligomer, and polymer of detailed-explanation this invention of an invention are the formulas I. [Formula 17]



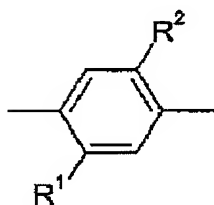
Inside of formula, D, and D' is the following formulas 1-4 mutual independently. [Formula 18]



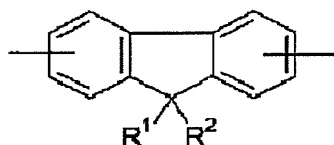
1



2



3



4

It is a basis come out of and expressed, [0031] Mutually  $R^1$  and  $R^2$  independently. [ whether it is halogen and unsubstituted and ] F, Cl, Br, I, -CN, and/or -OH -- 1 substitution -- or it can be many replaced. In [ are the straight chain shape, the letter of branching, or annular alkyl which has 1-20 C atoms, and ] each case one or two  $CH_2$  groups or more which do not adjoin,

Mutually, independently, so that O and/or S atom may not couple directly mutually, -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, - It is the aryl or heteroaryl which can be replaced by CO-S-, -CH=CH-, or -C\*\*C- or was replaced arbitrarily, or either  $R^1$  or  $R^2$  is H again, [0032] Mutually, independently, R<sup>0</sup> and R<sup>00</sup> are H or 1-12 C atoms alkyls which it has, and Ar, basis  $R^1$  arbitrarily defined as F, Cl, and/or a front -- 1 substitution -- or it is many replaced. it is monocyclic [ which has C atom up to 25 pieces / divalent ], 2 cyclic, tricyclic aromatic series, or a complex aromatic group, and it can contain a condensed ring again, mutually, it is the same or a and b include one which is 0 or 1 independently and which is come out of and expressed, or two different repeating units or more.

[0033] Since these have the high charge carrier movability especially, a monomer, oligomer, and polymer of this invention are useful as a semiconductor and a charge carrier material. In oligomer of this invention and polymer, especially the formula 1, what is D= thiophenylene can be compounded by REJIO regularity of a high thru/or, very high grade, and shows high high density density and the advantageous fine structure. Oligomer of this invention and polymer, and

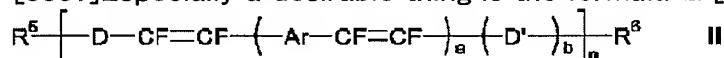
especially a thing that is the alkyl groups by which  $R^1$  and/or  $R^2$  were replaced arbitrarily are generally processible by an easy and economical method meltable therefore.

[0034]Below, a desirable basis, a substituent, and an index are indicated about the above and the following formulas. A desirable meaning of D and/or D' is a thiophene and a JICHIENO thiophene group which are expressed with the formulas 1 and 2. A thiophene group expressed with the formula 1 is especially preferred.  $R^1$  and/or  $R^2$ , Straight chain shape by which one piece or two H atoms or more can be preferably replaced with fluoride, A letter of branching or annular  $C_{1-20}$  alkyl,  $C_{2-20}$  alkenyl,  $C_{2-20}$  alkynyl, and  $C_{1-20}$  alkoxy  $C_{1-20}$  thioether,  $C_{1-20}$  ester, and  $C_{1-20}$  amino  $C_{1-20}$  are F. Very preferably,  $R^1$  is H or F, and/or  $R^2$  is straight-chain-shape alkyl which has 1-12 C atoms, and one piece or two H atoms or more can be replaced by fluoride here.

[0035]Preferably, D' has the same meaning as D including a mirror image of a meaning of D. A still more desirable meaning of Ar is shown about D and D'. Difluorovinylidene bond groups- $CF=CF-$  has E or the shape of trans form preferably. Especially desirable things are a monomer of this invention containing at least one reactant group in which a polymerization or crosslinking reaction is possible, oligomer, and polymer.

[0036]A monomer of this invention which is meso gene nature or liquid crystallinity, oligomer, and polymer are still more preferred. Oligomer and polymer in which this at least one is a repeating unit of this invention including at least two repeating units are still more preferred.

[0037]Especially a desirable thing is the formula II. [Formula 19]



Are D, D', and as having defined Ar, a, and b in the formula I among a formula, and n, Are an integer of 1-5000 and mutually  $R^5$  and  $R^6$  independently H, halogen,  $Sn(R^0)_3$  or -- or it is unsubstituted -- F, Cl, Br, I, -CN, and/or -OH -- 1 substitution -- or it can be many replaced. In [ are the straight chain shape, the letter of branching, or annular alkyl which has 1-20 C atoms, and ] each case one or two  $CH_2$  groups or more which do not adjoin, Mutually,

independently, so that O and/or S atom may not couple directly mutually, -O-, -S-, -NH-, - $NR^0$ -, - $SiR^0R^{00}$ -, - It is the aryl or heteroaryl which can be replaced by CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH-, or - $C^*C^*$ -, or was replaced arbitrarily, or P-Sp-X is shown, [0038]P can polymerize, or are a reactant group and Sp, Are a spacer group or a single bond and X [ and ], -O-, -S-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO- $NR^0$ -, - Are  $NR^0$ -CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH-, or a

single bond, and here,  $R^0$  and  $R^{00}$  are as having given the definition above, and and here, or [ that repeating unit- $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]-$  is the same ] -- or it is the monomer come out of and expressed, oligomer, and polymer which can differ from each other.

[0039]Repeating unit- $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]-$  in oligomer and polymer of this

invention, It can choose from the formula I so that repeating unit- $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]-$  from which oligomer or polymer is the same as that of, or differs independently mutually can be included, when plurality arises. . Therefore, oligomer and polymer have monomer arrangement like -, for example, -D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-(D')<sub>b</sub>-CF=CF-Ar-CF=CF-D-, for example. A mutual copolymer which has monomer arrangement like a random copolymer and -, for example, -D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-D-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-, statistically, Here including a homopolymer and a copolymer which are the block copolymer which has monomer arrangement like -, for example, -D-CF=CF-D-CF=CF-Ar-CF=CF-Ar-CF=CF-(D')<sub>b</sub>-(D')<sub>b</sub>-, and basis-D-CF=CF-, - Ar-CF=CF- and -D'- form a conjugated system together.

[0040]Especially a desirable thing is a homopolymer. Further desirable thing thing is one or two repeating unit - or more  $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]-$ . - (among a formula) calling a=1 -- b=

0 -- it is -- it is a monomer, oligomer, and polymer which contain and consist of such a repeating unit very desirable chiefly. Further desirable thing thing is one or two repeating unit -- or more  $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ . -- (among a formula)  $a=0$  and  $b=0$  -- it is -- it is a monomer, oligomer, and polymer which contain and consist of such a repeating unit very desirable chiefly. Further desirable thing thing is one or two repeating unit -- or more  $[-D-CF=CF-(Ar-CF=CF)_a-(D')_b]$ . -- (among a formula)  $a=b=1$  -- it is -- it is a monomer, oligomer, and polymer which contain and consist of such a repeating unit very desirable chiefly.

[0041]. --n of further desirable thing thing whose --n is a larger integer than 1 is an integer of 2-5000, especially 30-1000. --n whose n is an integer of 2-5 is an integer of 1-15 --  $R^5$  and  $R^6$  -- on the other hand -- or both show  $P-Sp-X$ . --n is an integer of 2-5000 and -- molecular weights in which  $R^5$  and  $R^6$  have one of the meanings of  $R^1$  are 30000-300000, [0042]- $C_1$  by which  $R^1$  and  $R^2$  were arbitrarily replaced with one piece or two fluorine atoms or more --  $C_{20}$  alkyl,  $C_1 - C_{20}$  alkenyl,  $C_1 - C_{20}$  alkynyl,  $C_1 - C_{20}$  alkoxy  $**C_1 - C_{20}$  thioether,  $C_1 - C_{20}$  silyl,  $C_1 - C_{20}$  ester, . Are chosen from  $C_1 - C_{20}$  amino  $**C_1 - C_{20}$  fluoro alkyl and aryl replaced arbitrarily, or heteroaryl.  $R^5$  and  $R^6$  --H, halogen,  $C_1$  arbitrarily replaced with one piece or two fluorine atoms or more --  $C_{20}$  alkyl,  $C_1 - C_{20}$  alkenyl,  $C_1 - C_{20}$  alkynyl,  $C_1 - C_{20}$  alkoxy  $**C_1 - C_{20}$  thioether,  $C_1 - C_{20}$  silyl,  $C_1 - C_{20}$  ester,  $C_1 - C_{20}$  amino  $**$ . It is especially chosen from  $C_1 - C_{20}$  fluoro alkyl and aryl replaced arbitrarily, or heteroaryl by H, halogen,  $C_1 - C_{20}$  alkyl and  $C_1 - C_{20}$

ARUKOKISHI, [0043]- Ar -- D -- and -- D -- ' -- \*\*\*\*\* -- being shown -- a meaning -- one -- a  $**$  -- having -- D -- ' -- D -- being the same -- a meaning -- having -- n -- = -- one -- and --  $a=b$  -- = -- zero -- a case --  $***$ . -- in which  $-R^1$  and  $R^2$  in which at least one of  $R^5$  and the  $R^6$  differs from H differ from both H --  $CF=CF-$  is a monomer, oligomer, and polymer which have not been combined together directly.

[0044]Other desirable modes of this invention are related with a monomer which is meso gene nature or liquid crystallinity, oligomer and polymer, and a thing that contains especially a basis in which one or two polymerizations or more are possible. This type of very desirable material is a monomer and oligomer which are expressed with the formula II (n is an integer of 1-15 among a formula, and  $R^5$  and/or  $R^6$  show  $P-Sp-X$ ).

[0045]such materials are useful as a semiconductor or charge transfer material especially, in order that these can show order of a uniform grade high one layer which aligns highly in order attachment  $****$  orientation, therefore brings about high charge carrier movability especially in these liquid crystal phases with a known technique. an order attachment  $****$  liquid crystal state can be highly fixed according to an in situ polymerization or bridge construction through the basis P, and a polymer film charge carrier mobile [ high ] and high which is thermal and mechanical and has chemical stability can be obtained.

[0046]or [ inducing a liquid crystal phase action by carrying out copolymerization of a monomer which can be polymerized, oligomer, and polymer of this invention to meso gene nature or a liquid crystal monomer which is known from conventional technology and in which other polymerizations are possible ] -- or reinforcing is possible.

[0047]Therefore, other purposes of this invention including a compound in which one sort or two sorts or more of other polymerizations are possible to a basis and arbitration in which at least one polymerization is possible here, A monomer in which at least one sort of polymerizations of this invention are possible, oligomer and polymer, and/or a compound in which other polymerizations are possible are the liquid crystal materials containing a monomer, oligomer, or polymer of one sort or two sorts or more of this inventions which is meso gene nature or liquid crystallinity and which can be polymerized.

[0048]Especially a desirable thing is a liquid crystal material which has pneumatic  $****$ /or a smectic phase. Because of FET application, especially smectic material is preferred. Because of OLED application, especially pneumatic  $****$  has a preferred smectic material.

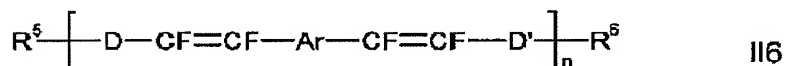
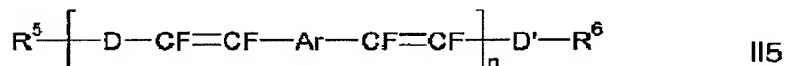
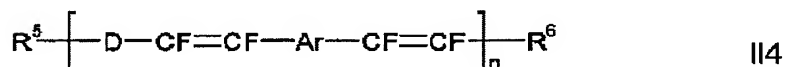
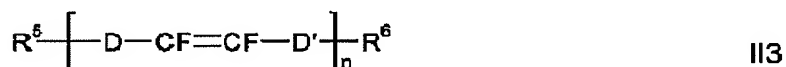
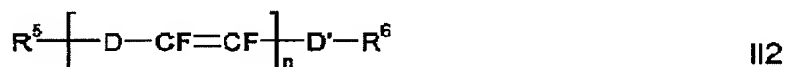
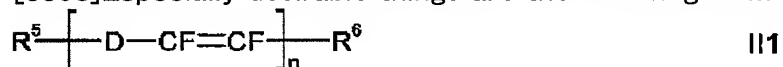
[0049]Other viewpoints of this invention align macroscopically in a liquid crystal phase in uniform orientation, and are related with an anisotropy polymer film which has the charge transfer characteristic obtained from a liquid crystal material which was defined before fixing the state where orientation was polymerized, or constructed the bridge and carried out, and which can be polymerized.

[0050]Other viewpoints of this invention are related with liquid crystal side chain polymer (SCLCP) obtained from a liquid crystal material which was defined above, and which can be polymerized by a polymerization or polymerization similar reaction. . Both  $R^5$ , and  $R$  both [ one side or ] can polymerize, or especially a desirable thing is a reactant group. It is SCLCP obtained from a mixture containing one sort expressed with one sort or two sorts or more of monomers or the formulas II which are expressed with the formula II, or two sorts or more of such monomers, and which can be polymerized.

[0051]. Other viewpoints of this invention are the bases on which both  $R^5$ , and  $R$  both [ one side or ] can polymerize. It is related with SCLCP obtained from a liquid crystal mixture which was defined as one sort expressed with the formula II, or two sorts or more of monomers, or a front, and which can be polymerized by the copolymerization or polymerization similar reaction with meso gene nature or non-meso gene nature comonomer of one sort or two or more sorts of additions.

[0052]a side chain liquid crystal polymer or a copolymer (SCLCP) in which a semi-conductive ingredient is located as a pendant group separated from a flexible main chain by aliphatic series spacer group provides a possibility of acquiring an order attachment \*\*\*\* thin film integrated circuit gestalt highly. This structure consists of a conjugate aromatic meso gene which a very near (typically <4Å) pi-pi pile may produce and which crowded densely. This pile generates intermolecular charge transfer still more easily, and brings about high charge carrier movability. Since SCLCP can compound these easily before processing, next can process them from a solution, for example in an organic solvent, it is advantageous to specific application. when using SCLCP in a solution, and these are applied on the suitable surface, at such intermediate phase temperature which can bring about a large field, orientation of them can be highly carried out spontaneously in the case of an order attachment \*\*\*\* domain.

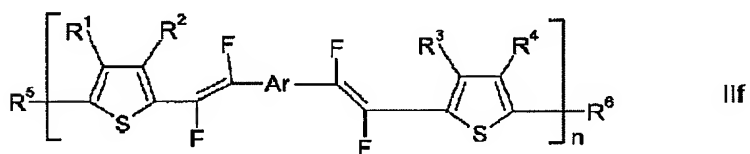
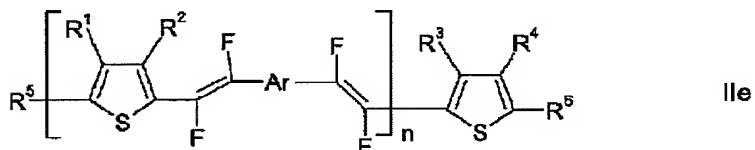
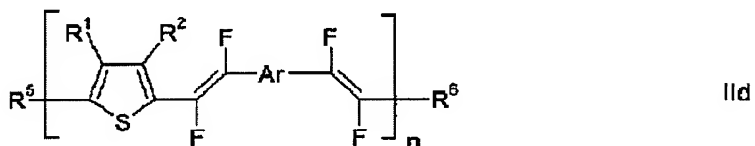
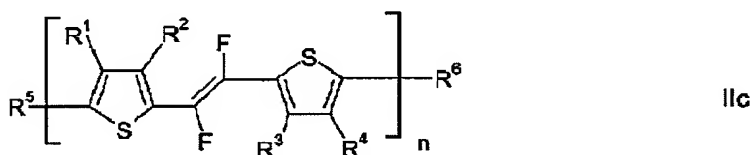
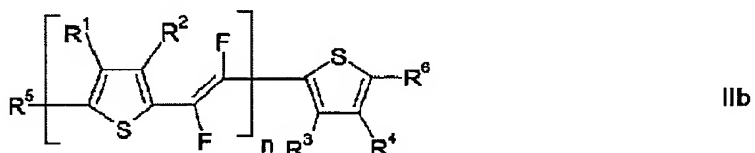
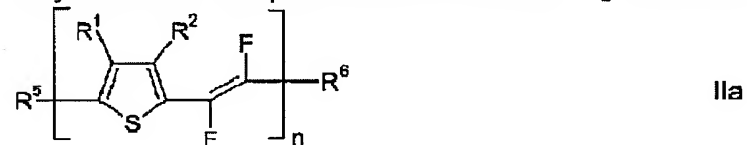
[0053]Especially desirable things are the following formulas II1-II 6. [Formula 20]



it is as in a formula and the following having defined D, D', and Ar in the formula I, and  $R^5$ ,  $R^6$ , and

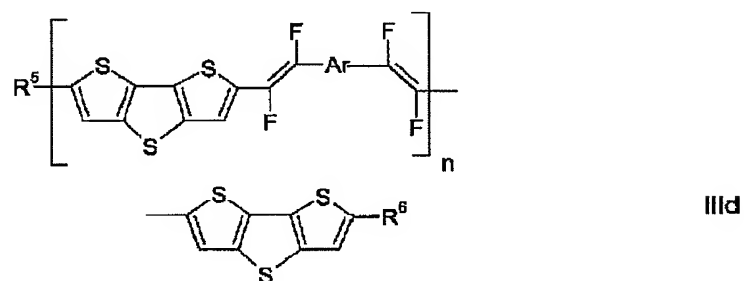
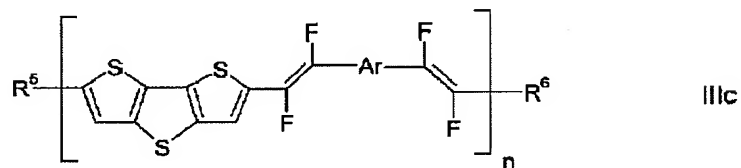
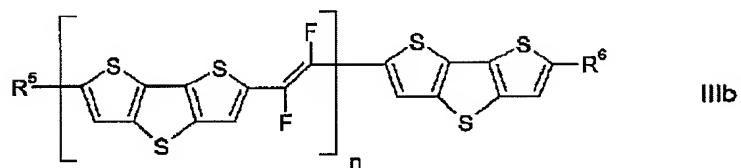
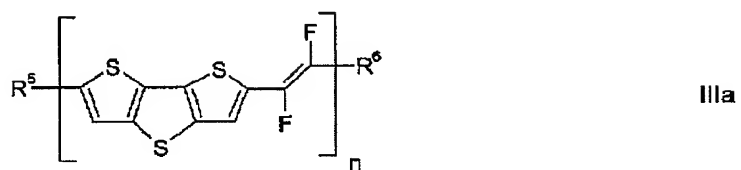
n are the monomers come out of and expressed, oligomers, and polymer which are as having defined the formula II.

[0054] It is the following and a very desirable monomer of this invention especially in the formulas II1-II 6, oligomer, and polymer are enumerated. About D= thiophenylene in the formula 1, these very desirable compounds are as follows. : [Formula 21]



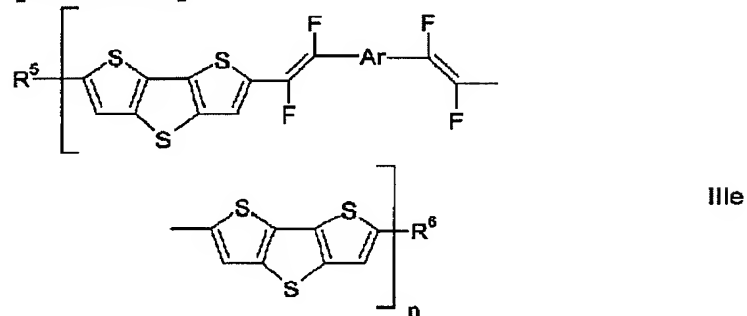
[0055] About D= JICHIENO thiophenylene in the formula 2, these very desirable compounds are as follows. : [Formula 22]





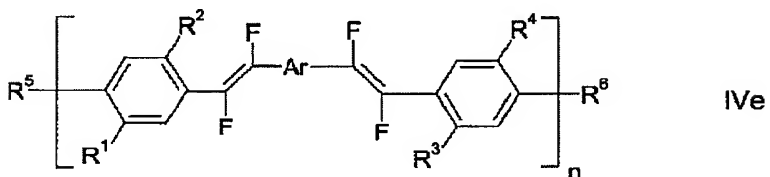
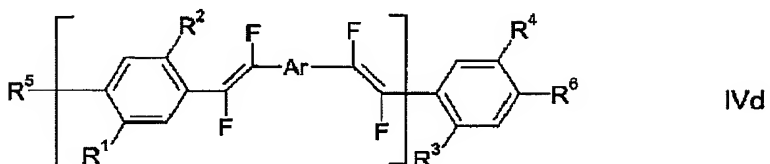
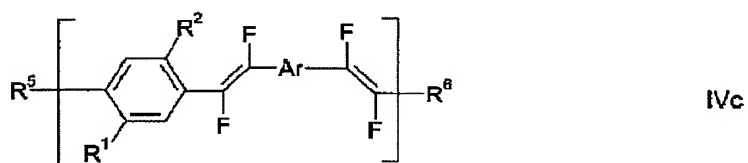
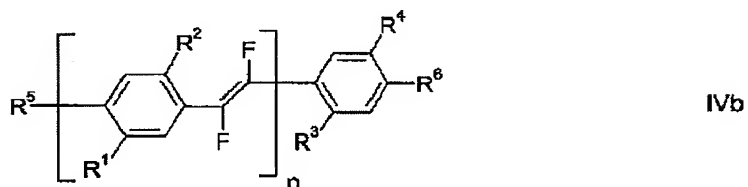
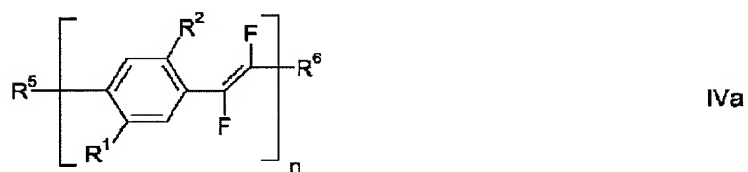
[0056]

[Formula 23]

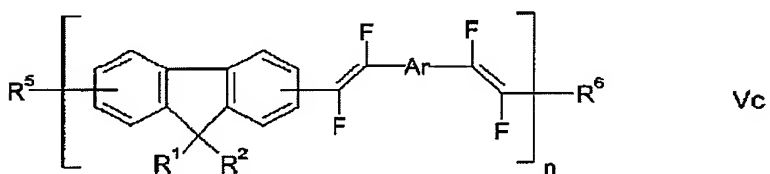
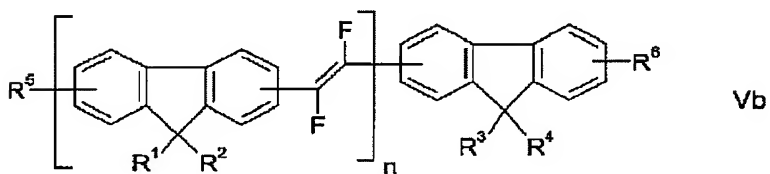
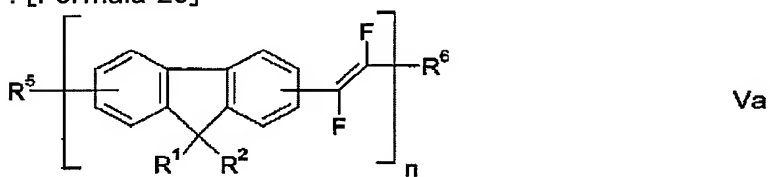


[0057]About D= phenylene in the formula 3, these very desirable compounds are as follows. :

[Formula 24]

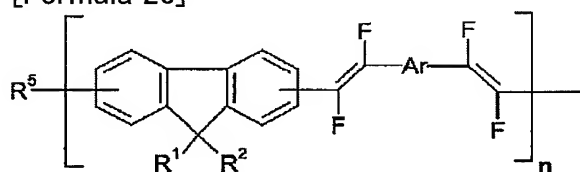


[0058] About D= full ORENIREN in the formula 4, these very desirable compounds are as follows.  
: [Formula 25]

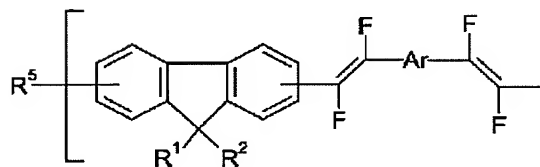
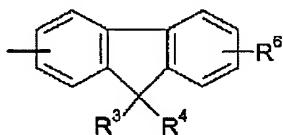


[0059]

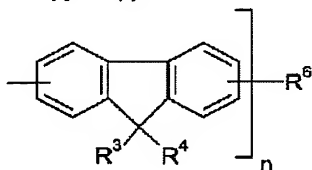
[Formula 26]



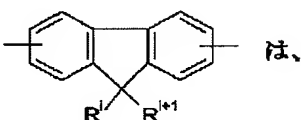
Vd



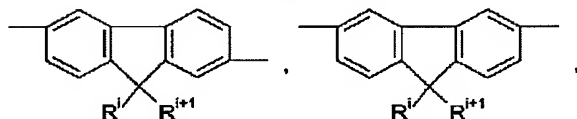
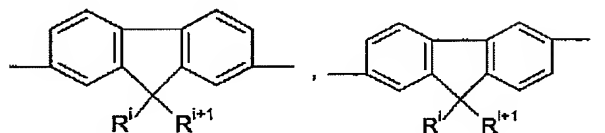
Ve



前記および、以下において

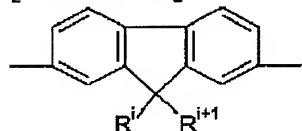


は、



one of the \*\*\*\*\*s -- desirable [0060]

[Formula 27]



\*\*\*\*(ing), i is 1 or 3 here.

[0061]In these desirable formulas,  $R^5$  and  $R^6$  are alkyls which have preferably H, F, or 1-16 C atoms that are fluorinated arbitrarily.  $D'$  has the same meaning as D very preferably.  $R^3$  and  $R^4$  have the same meaning as  $R^1$  and  $R^2$  preferably. Very preferably especially, in the compound expressed with the formula IIe, IIIf, IVd, IVe, Vd, and Ve,  $R^3$  has the same meaning as  $R^2$  and  $R^4$  has the same meaning as  $R^1$ .

[0062]Especially desirable aryl and a heteroaryl group, Are phenyl and further here one or two CH bases or more, It can be replaced by N, naphthalene, a thiophene, a thieno thiophene, a JICHIENO thiophene, a fluorene, and oxazol, and these all, or it is unsubstituted -- L -- 1 substitution -- or it can be many replaced and L here, It is alkyl, alkoxy \*\* alkyl carbonyl, or an

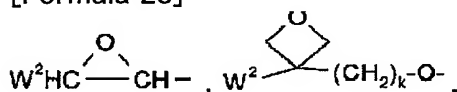
alkoxycarbonyl group which has halogen or 1-12 C atoms, and one piece or two H atoms or more can be replaced by F or Cl here. Ar has very preferably one of the meanings which showed D and D'.

[0063] In a formula shown in this specification, when one of  $R^1$  - the  $R^6$  is alkyl or an alkoxy group, i.e., an end  $CH_2$  group is replaced by  $-O-$ , this can be straight chain shape or a letter of branching. This is straight chain shape preferably, and have 2-8 carbon atoms, therefore preferably, For example, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, Octyl, ethoxy \*\* propoxy, butoxy, pentoxy, hexyloxy, They are heptoxy or octoxy and also methyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, NONOKISHI, DEKOKISHI, UNDEKOKISHI, DODEKOKISHI, TORIDEKOKISHI, or tetra DEKOKISHI.

[0064] Oxa alkyl (that is, one  $CH_2$  group is replaced by  $-O-$  here), Preferably, for example Straight-chain-shape 2-oxa propyl (= methoxymethyl), 2- (= ethoxymethyl) or 3-oxa butyl (=2-methoxy ethyl), 2-, 3- or 4-oxa pentyl, 2-, 3-, 4-, or 5-oxa hexyl, They are 2-, 3-, 4-, 5- or 6-oxa heptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- or 7-oxa octyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-oxa nonyl or 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, or 9-oxadecyl.

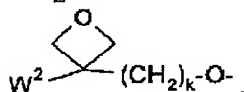
[0065] Fluoro alkyl is  $C_iF_{2i+1}$  (i among a formula) preferably. it is an integer of 1-15 — especially —  $CF_3$  and  $C_2F_5$  and  $C_3F_7$ ,  $C_4F_9$ ,  $C_5F_{11}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_7F_{15}$ , or  $C_8F_{17}$  — it is  $C_6F_{13}$  very preferably. Halogen is F or Cl preferably.

[0066] A polymerization is possible or the reactant group P is  $CH_2=CW^1-COO$  preferably. - [Formula 28]



$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$ ,  $CH_3-CH=CH-O-$ ,  $HO-CW^2W^3-$ ,  $HS-CW^2W^3-$ ,  $HW^2N-$ ,  $HO-CW^2W^3-NH-$ ,  $CH_2=CW^1-CO-NH-$ ,  $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$ , It is chosen from  $Phe-CH=CH-$ ,  $HOOC-$ ,  $OCN-$ , and  $W^4W^5W^6Si-$ , and  $W^1$ , Are H, Cl, CN, phenyl, or 1-5 C atoms the alkyl which it has especially H, Cl, or  $CH_3$ , and  $W^2$  and  $W^3$ , Mutually, independently, are H or 1-5 C atoms the alkyl which it has especially methyl, ethyl, or n-propyl, and  $W^4$ ,  $W^5$ , and  $W^6$ , It is the oxa alkyl or oxa carbonyl alkyl which has Cl and 1-5 C atoms independently mutually, Phe is 1,4-phenylene, and  $k_1$  and  $k_2$  are 0 or 1 independently mutually.

[0067] Especially the desirable bases P are  $CH_2=CH-COO-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-COO-$ ,  $CH_2=CH-$ , and  $CH_2=CH-O-$ . - It reaches. [Formula 29]



It comes out. Acrylate and an oxetane group are very preferred. Oxetane produces comparatively low contraction by polymerization (bridge construction), thereby, comparatively low stress generating in a film is obtained, and still higher maintenance and still fewer defects of order attachment are brought about. Oxetane bridge construction needs a positive ion nature initiator again, and, unlike a free radical initiator, this is inertness to oxygen.

[0068] All the bases known for this purpose by the person skilled in the art can be used about the spacer group Sp. Preferably, especially, the spacer group Sp is 1-12 C atoms 1-20 C atoms, the straight chain shape which it has, or a letter alkylene group of branching, and here, One or two  $CH_2$  groups or more which do not adjoin,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(CH_3)-$ ,  $-CO-$ , -It can be replaced by  $O-CO-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CH(\text{halogen})-$ ,  $-C(\text{halogen})_2$ , and  $-CH(CN)-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C^*C-$ , or the siloxane group.

[0069] A typical spacer group, for example  $-(CH_2)_p-$ ,  $(CH_2CH_2O)_r-CH_2CH_2-$ , - They are

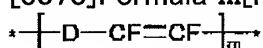
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ , or  $\text{-(SiR}^0\text{R}^{00}\text{-O)}_p\text{-}$ ,  $p$  is an integer of 2-12,  $r$  is an integer of 1-3, and  $\text{R}^0$  and  $\text{R}^{00}$  have a meaning shown in the formula I.

[0070]A desirable spacer group, for example Ethylene, propylene, butylene, Pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, They are undecylene, dodecylene, octadecylene, ethyleneoxy ethylene, methyleneoxybutylene, ethylene-thioethylene, ethylene-N-methylimino ethylene, 1-methyl alkylene, ethenylene, propenylene, and butenylene.

[0071]A compound which has one or two basis  $\text{P-Sp-X}$  is still more preferred, and  $\text{Sp}$  and/or  $\text{X}$  are single bonds here. or [ that each of the basis  $\text{P}$ , the two spacer groups  $\text{Sp}$ , and the two bond groups  $\text{X}$  in which two polymerizations are possible is the same in the case of a compound which has two basis  $\text{P-Sp-X}$  ] — or it can differ.

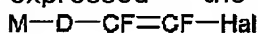
[0072]SCLCP obtained from a compound or a mixture of this invention by a polymerization or copolymerization has the main chain formed of the basis  $\text{P}$  in the formula II which can be polymerized. A monomer, oligomer, and polymer of this invention are compoundable like a known method or this.

[0073]Formula III[Formula 30]



III

the desirable method of forming oligomer or polymer of this invention which  $\text{D}$  is as having defined the formula I among a formula, and  $m$  is an integer of  $\geq 2$ , is  $m \geq 3$  preferably, and is  $5 \leq m \leq 5000$  very preferably and which comes out and includes at least one repeating unit expressed — the formula IV [Formula 31]



IV

$\text{D}$  is as having defined the formula III among a formula, and  $\text{M}$ , it is  $\text{Li}$ ,  $\text{ZnHal'}$ , or  $\text{MgHal'}$  and  $\text{Hal}$  and  $\text{Hal'}$  includes processing  $\text{Cl}$  or  $\text{Br}$ , and a solution that are  $\text{Cl}$  preferably and that comes out and contains an organic metallic compound expressed by at least one sort of nickel, and/or a palladium catalyst independently mutually.

[0074]Oligomer or polymer expressed with the formula III is obtained by the reaction in a  $\text{Hal}$  substituent in a vinylene group as a result of processing by at least one sort of catalysts, desirable zerovalent nickel, and/or a palladium catalyst of an organic metallic compound expressed with the formula IV. High thru/or, very high REJIO regularity which has especially head-tail orientation is obtained. Each oligomer and polymer show improved high density density, the optimized fine structure, and high carrier movability.

[0075]Very desirable catalysts are  $\text{Pd(PtBu}_3)_2$ ,  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd(dppb) Cl}_2$ , and nickel(dppb)  $\text{Cl}_2$ , and here, dppb is 1,4-bis(diphenylphospino)butane, and  $\text{Ph}$  is phenyl, and  $\text{tBu}$  is tert.-butyl.

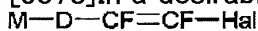
However, other catalysts known for coupling of aryl (hetero) and/or an alkenyl group can be chosen again. In 0.1-10-mol %, especially 0.2-5-mol% of the range, 1 or two or more catalysts are used as compared with an organic metallic compound.

[0076]Preferably, 0 \*\* - 120 \*\* react at temperature of 20 \*\* - 100 \*\* very preferably.

Reaction time is usually 15 minutes - 36 hours. Desirable solvents of an organic metallic compound are an alkane and ether which can be halogenated and/or aromatic solvents, and these mixtures. Especially desirable solvents are a tetrahydrofuran, diethylether, and these mixtures.

[0077]Performance of a reaction is not important in criticality to a pressure used. Usually, a reaction occurs in the usual pressure. Concentration of an organic metallic compound can be wide range, and can be changed. A range with preferred concentration is 0.05 - 0.5 mol/l. Recovery of output from a reaction solution is promoted by precipitate which it is into methanol, then a Soxhlet extraction.

[0078]In a desirable mode of this method, it is the formula IV. [Formula 32]



IV

the organic metallic compound which is as having defined  $\text{M}$ ,  $\text{D}$ , and  $\text{Hal}$  above among a formula

and which is come out of and expressed — the formula V [Formula 33]



V

D and Hal are formed among a formula by lithiation of a compound which is as having given the definition above and which is come out of and expressed.

[0079] An important intermediate expressed with the formula V is also an object of this invention. M is  $\text{ZnHal}'$  or  $\text{MgHal}'$ , and in being as Hal' having given the definition above, it obtains a compound which processes an obtained intermediate by  $\text{ZnHal}'_2$  or  $\text{MgHal}'_2$ , respectively, and is expressed with the formula IV by double decomposition here. Preferably,  $\text{ZnHal}'_2$  is  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{MgHal}'_2$  is  $\text{MgBr}_2$ . As for an obtained organic metallic compound, especially an organozinc compound, a side reaction with it decreases. [ low therefore reactivity and ] [ more nearly undesirable than an organolithium compound ]

[0080] The lithiation itself is carried out by a reagent and a method containing a solvent and a reaction condition which are known by person skilled in the art. Suitable lithiation reagents are lithium diisopropylamide (LDA) and lithium tetramethylpiperidine (LiTMP), for example. Lithiation is carried out in low temperature, especially  $-120^{\circ}\text{C}$  –  $+20^{\circ}\text{C}$ .

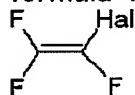
[0081] Still more desirable one is a type VI about a compound expressed with the formula V.

[Formula 34]



VI

the Grignard reagent or the organic lithium reagent which D is as having defined the formula V among a formula, and Hal'' formed Cl or Br, each Grignard reagent of the compound come out of and expressed that is Br preferably, or an organic lithium reagent, and was b obtained — the formula VII [Formula 35]



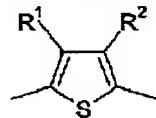
VII

Hal is a mode compounded by a method including making it react to the trifluoro halo ethylene which is as having defined the formula V and is Cl preferably, and which is come out of and expressed among a formula.

[0082] Formation of a Grignard reagent in the stage a or an organic lithium reagent is carried out by a reagent and a method containing a solvent and a reaction condition which are known by person skilled in the art. A reaction of after that with trifluoro halo ethylene expressed with the formula VII of a Grignard reagent in the stage b is carried out in advantageously same reaction solution.

[0083] A mole ratio of Grignard reagent versus trifluoro halo ethylene is within the limits of about 0.8:1 to 1.3:1 preferably, and is especially about 1:1. a desirable temperature requirement for a reaction in the stage b  $-120^{\circ}\text{C}$  –  $+20^{\circ}\text{C}$  are  $-80^{\circ}\text{C}$  –  $0^{\circ}\text{C}$  especially.

[0084] In a very desirable mode of an important intermediate expressed with the method, mode, and formula V, D is the formula 1. [Formula 36]

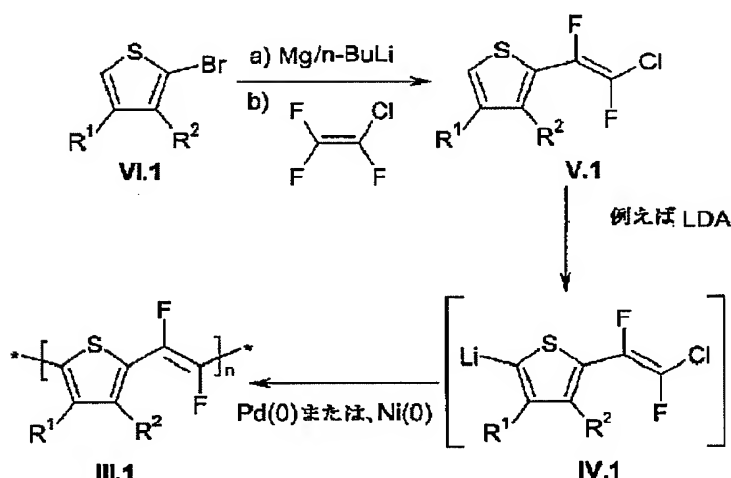


1

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are as having defined the formula I among a formula, — the [ the Grignard reagent of said mode carried out or an organic lithium reagent, and / – ] — it is substitution thiophenylene which is the organic metallic compound and nonresponsiveness which are expressed with the formula IV in the main methods of the lithiation reagent in the desirable mode of one, and — this invention and which is come out of and expressed.

[0085] D shows in illustration a method of this invention which is thiophenylene expressed with the formula 1 and containing a desirable mode in the graph 1, and indicates it below.

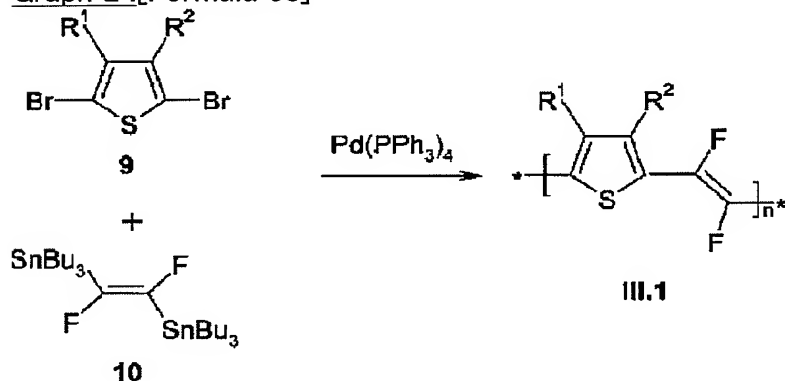
Graph 1 : [Formula 37]



[0086] Composition of 2-bromo-3-alkyl thiophene VI.1 is reported, and it is easily available from bromination of 3-alkyl thiophene in [reference 15 reference, for example, this.]. VI. The important intermediate V.1 is obtained by formation of the Grignard reagent of 1, or an organic lithium reagent, and a reaction with the chlorotrifluoroethylene in low temperature. In low temperature, the lithiation by LDA or LiTMP sets and takes place at least to 5- chiefly. a reaction [ in / in the case of warming / in processing of zerovalent nickel or this intermediate in a palladium catalyst / VCM/PVC ] — REJIO — regular polymer is generated. A desirable catalyst contains Pd(dppb) Cl<sub>2</sub>, nickel(dppb) Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>, and Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Other strange methods include carrying out double decomposition of the organic lithium intermediate V.1 by ZnCl<sub>2</sub> or MgBr<sub>2</sub>, and forming each organic zinc or an organic magnesium reagent. Again, formation of polymer takes place, after adding nickel or a palladium catalyst to organic metallic compound IV.1.

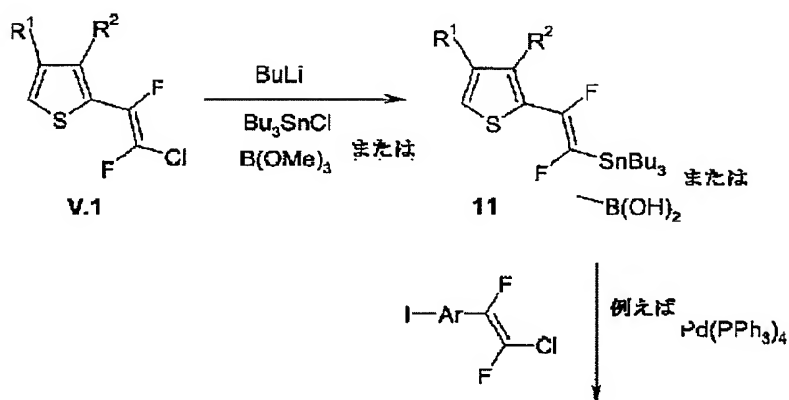
[0087] In the graph 2, oligomer and polymer III.1 can be obtained by SUTIRE coupling with a screw organicity tin reagent (10) of a substitution 2,5-dibromothiophene (9) [refer to reference 11].

Graph 2 :[Formula 38]



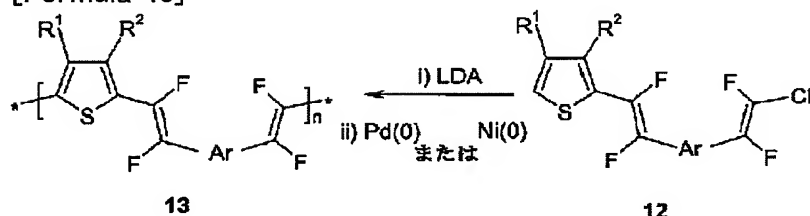
[0088] The desirable synthetic pathway which generates co-oligomer and the copolymer of this invention is shown in the following reaction graphs, and is indicated below.

Graph 3 :[Formula 39]



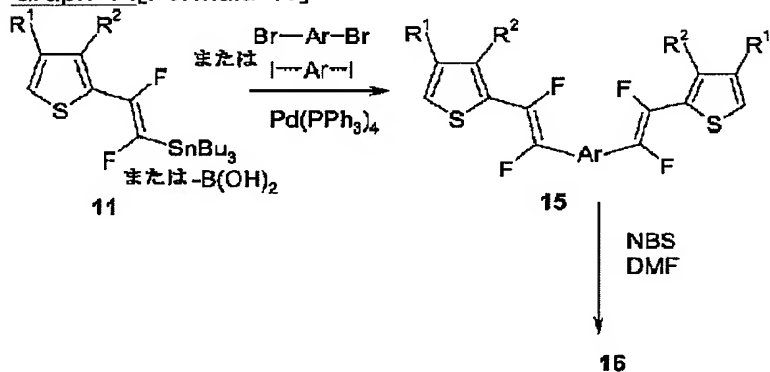
[0089]

[Formula 40]



[0090] In vinyl nature chlorine, the important intermediate V.1 is lithiated by processing with *n*- or *sec*-butyl lithium (BuLi) in low temperature, and forms organic lithium. A corresponding Grignard reagent can also be prepared by processing with a magnesium metal. By processing by obtained chloridation tributyltin or trimethyl borate of an organic metallic compound, organic tin or a boric acid (boronic acid) intermediate (11) is obtained. It is both a stable compound which can isolate with the usual technique. The important intermediate 12 is obtained by SUTIRE coupling with iodination aryl of an organotin compound, or Suzuki coupling with iodination aryl of boric acid. This is polymerized by the same procedure as the above, and oligomer or the polymer 13 is obtained.

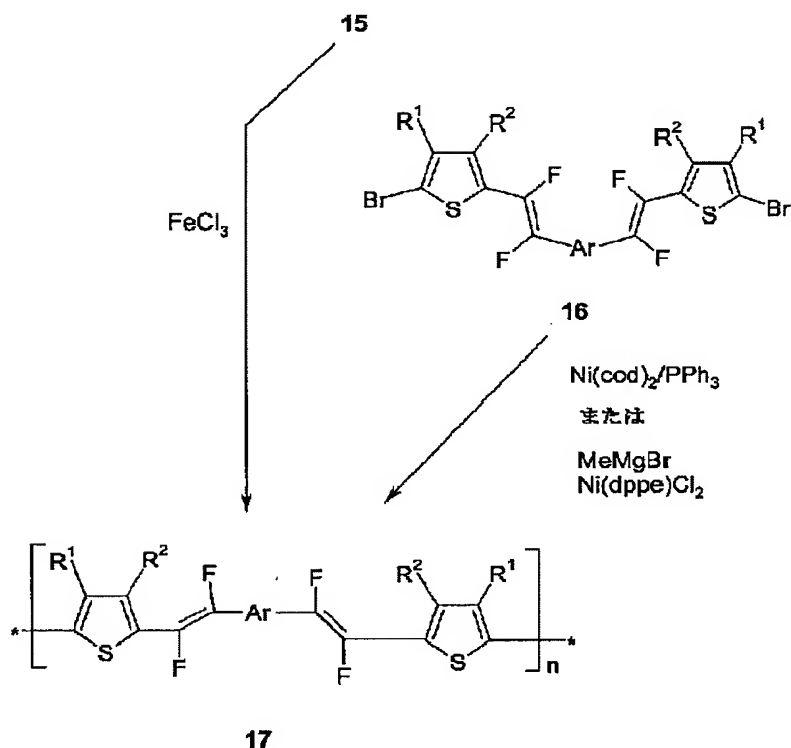
Graph 4 : [Formula 41]



[0091]

[Formula 42]





[0092] The bis(thienyl)aryl compound 15 is obtained by SUTIRE or Suzuki coupling with the diiodo aryl or the dibromo aryl unit 2-Eq of 11. Direct polymerization of this can be carried out by processing with ferric chloride. Or bromination of the thiophene core under existence of a double bond can be attained in dimethylformamide (DMF) by N-bromine succinimide (NBS) again [refer to reference 11]. The polymerization of the obtained intermediate 16 Next, bis(1,5-cyclo-octadiene)nickel, nickel(COD)<sub>2</sub>, (Yamamoto coupling), or 1 Eq of methylmagnesiumbromide, It happens by processing under a nickel catalyst, for example, existence of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane-nickel (II) dichloride nickel(dppe) Cl<sub>2</sub>, and [reference 16 reference] therefore oligomer, or the polymer 17 is obtained.

[0093] When it is other meanings of D in the subordinate types 2, 3, and 4, and 2,5-2 substitution 1,4-phenylene [in / in especially D / the subordinate type 3], it not only may correspond, but [when a reaction graph which was shown above and including a statement is / D / a thiophenylene group,] it may correspond.

[0094] Other viewpoints of this invention are related with both a compound of this invention, oxidizing form voice of material, and reduced-form voice. An ionicity gestalt which has high conductivity and which was delocalized highly forms an electronic loss or as a result of acquisition. This may be produced when exposed to a common dopant. A suitable dopant and a doping method are EP 0, for example. 528 It is known by person skilled in the art from 662, US 5,198,153, or WO96/21659.

[0095] A doping process means forming an ionicity center in material which processes a semiconductor material in an oxidation-reduction reaction with an oxidizer or a reducing agent, and originates in a dopant in which matched-pairs ion is used typically and which carried out delocalization. For example a suitable doping method is exposed to a doping steam in atmospheric pressure or decompression, is electrochemically doped in a solution containing a dopant, is contacted to a semiconductor material which should diffuse a dopant thermally, and includes carrying out the ion implantation of the dopant into a semiconductor material.

[0096] When an electron is used as a carrier, a suitable dopant, for example, halogen (for example, I — it<sub>2</sub>(ing) and Cl<sub>2</sub>(ing), Ba<sub>2</sub>(ing) and) ICl, ICl<sub>3</sub>, IBr and IF, Lewis acid. (For example, PF<sub>5</sub>, and it AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, and) BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BBr<sub>3</sub>, and SO<sub>3</sub>, proton acid, organic acid, or amino acid

(for example, HF -- it HCl(ing) and  $\text{HNO}_3$ (ing) and)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$ , and  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , Transition metal compound (for example,  $\text{FeCl}_3$ , and it  $\text{FeOCl(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , and)  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WF}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{UF}_6$ , and  $\text{LnCl}_3$  (here) Ln is a certain negative ion (for example,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) at a lanthanoids.  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , It is  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , and negative ion of various sulfonic acid, for example, aryl  $\text{SO}_3^-$ .

[0097]When an electron hole is used as a carrier, an example of a dopant, a positive ion (for example,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ .)  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ , and an alkaline metal (for example, Li and Na.) K, Rb and Cs, alkaline-earth metals (for example, Ca, Sr, and Ba),  $\text{O}_2$ ,  $\text{XeOF}_4$  ( $\text{SbF}(\text{NO}_2^+)_6^-$ ),  $(\text{NO}_2^+)(\text{BF}(\text{NO}_2^+)_4^-)$  ( $\text{SbCl}_6^-$ ).  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ , Eu, acetylcholine,  $\text{R}_4\text{N}^+$  (R), They are certain  $\text{R}_4\text{P}^+$  (R is an alkyl group),  $\text{R}_6\text{As}^+$  (R is an alkyl group), and  $\text{R}_3\text{S}^+$  (R is an alkyl group) in an alkyl group.

[0098]An electric charge pouring layer and an ITO flattening layer, [ in / for a compound of this invention, and a conductive gestalt of material / application, for example, organic light emitting diode application, ] A flat-panel display and a film for touch screens, It can use as organicity "metal" in an antistatic film, a printed conductive substrate, a pattern in electronic application or TORAKUTO (tract), for example, a printed-circuit board, and a capacitor (however, not limited to these).

[0099]A monomer, oligomer, and polymer of this invention containing one or two basis P-Sp-X or more can be made to polymerize or copolymerize via a compound in which other polymerizations are possible, and the basis P which can be polymerized. This is preferably carried out by the in situ polymerization of a layer with which material under manufacture of an electronic or optical device containing a semiconductor material of this invention was covered. In the case of a liquid crystal material, these align into a homeotropic orientation in these liquid crystal states preferably before a polymerization, and a conjugate pi electron system intersects perpendicularly towards charge transfer here. It becomes certain that energy required to follow, next move [ intermolecular distance becomes the minimum, and ] an electric charge between molecules by this becomes the minimum.

[0100]Next, a bridge is polymerized or constructed over a molecule and uniform orientation of a liquid crystal state is fixed. Alignment and hardening are carried out in a liquid crystal phase or an intermediate phase of material. This technique is known in this technical field, and is indicated as a general thing to D.J. Broer, et al., Angew.Makromol. Chem. 183 (1990), and 45-66, for example.

[0101]Application of shearing of material under processing of a substrate which covers material, and covering, or after covering, a magnetic field to covered material, or an electric field, or addition to a liquid crystal material of a surface activity compound can attain alignment of a liquid crystal material, for example. A general view of the alignment technique by I. Sage, for example "Thermotropic Liquid Crystals", G. By the inside of a volume on W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, and 75 -77 pages, T. Uchida, and H. Seki. It is shown in a volume "LiquidCrystals - Applications and UsesVol. 3" and on B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapore 1992, and 1 -63 pages. A general view of alignment material and a technique is shown by J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), and 1 - 77 pages.

[0102]A polymerization takes place by exposure to heat or chemical rays. Chemical rays mean an exposure with an exposure or a high energy particle in an exposure by light, for example, UV light, IR light, or visible light, X-rays, or a gamma ray, for example, ion, and an electron. Preferably, a polymerization is carried out by UV irradiation in unabsorbent wavelength. As a source for chemical rays, a set of a single UV lamp or a UV lamp can be used, for example. Cure time can be decreased if a high lamp output is used. Other possible sources for chemical rays are laser, for example, UV laser, IR laser, or a visible laser.

[0103]A polymerization is preferably performed under existence of an initiator in which absorption is shown in wavelength of chemical rays. For example, when polymerizing with UV light, a photoinitiator which generates a free radical or ion which decomposes under UV irradiation and starts a polymerization reaction can be used. When stiffening material which has vinyl, epoxide, and an oxetane group using a radical photoinitiator preferably when stiffening material which has acrylate or a methacrylate group, and which can be polymerized and which can be polymerized, a positive ion system photoinitiator is used preferably. It is possible to decompose, when heated, and to use a polymerization initiator which generates a free radical or ion which starts a polymerization. Aga cure (Irgacure)651 which can be obtained in a commercial scene, the Aga cure 184, DAROKYUA(Darocure)1173, or DAROKYUA 4205 being used from Ciba Geigy AG all, and as a photoinitiator for a radical polymerization, for example, On the other hand, in the case of positive ion nature photopolymerization, UVI6974 (Union Carbide) which can be obtained in a commercial scene can be used.

[0104]Material which can polymerize An ingredient in which everything but one sort or two sorts or more is still more preferred, For example, a catalyst, a sensitizer, stabilizer, inhibitor, a chain transfer agent, a couple reaction monomer, A surface activity compound, lubricant, a wetting agent, a dispersing agent, a canal agent (hydrophobing agent), adhesives, a flow improving agent, a defoaming agent, a deaeration agent, a diluent, reactive diluent, an adjuvant, colorant, a color, or paints can be included.

[0105]Copolymerization of a monomer, oligomer, and polymer containing one or two basis P-Sp-X or more can be carried out to a meso gene nature compound which can polymerize again, and, in the case of meso gene nature material which induces a liquid crystal phase action or is expressed with the formula I, they can reinforce this. A meso gene nature compound which is suitable as comonomer and which can be polymerized is known in conventional technology, for example, is indicated by WO93/22397;EP 0,261,712;DE 195, 04, 224;WO95/22586, and WO97/00600.

[0106]SCLCP can be manufactured from a compound or a mixture of this invention which can be polymerized with the method or the conventional polymerization technique which includes radical character, negative ion nature or a positive ion sex linkage polymerization, a polyaddition, or a polycondensation, for example in which it is known by person skilled in the art. A polymerization can be performed as a polymerization in a solution, or a polymerization of in situ \*\*, for example, without needing covering and preliminary alignment. It is possible to form SCLCP by carrying out the graft of the compound of this invention to isotropic one or anisotropy polymer backbone which is suitable reactant groups or these mixtures, and was beforehand compounded in a polymerization similar reaction.

[0107]For example, a compound which has terminal hydroxyl groups can be combined with polymer backbone which has side carboxylic acid or an ester group, A compound which has an end isocyanate group can be added to a main chain which has a hydroxyl group of isolation, and a compound which has end vinyl or a vinyloxy group can be added to a polysiloxane main chain which has a Si-H group, for example. It is possible to form SCLCP by a copolymerization or polymerization similar reaction from a compound of this invention with the conventional meso gene nature or non-meso gene nature comonomer. Suitable comonomer is known by person skilled in the art. A polymerization defined as reactivity or a basis which can be polymerized which can undergo a desired polymer formation reaction, for example, before, in principle is possible, or it is possible to use all the conventional comonomers which support the reactant group P and which are known in the industry.

[0108]Typical meso gene nature comonomer is stated to WO93/22397;EP 0,261,712;DE 195, 04, 224;WO95/22586, and WO97/00600, for example. Diacrylate or alkyl mono- \*\*\*\* alkyl mono- \*\*\*\* in which typical non-meso gene nature comonomer has an alkyl group which has 1-20 C atoms, for example Dimethacrylate, For example, they are methyl acrylate or methyl methacrylate, trimethyl propane trimethacrylate, or pentaerythritol tetraacrylate.

[0109]Especially oligomer and polymer of this invention show the advantageous meltable characteristic which makes possible a manufacturing method which used a solution of these compounds. Therefore, a film containing a layer and a tunic can be produced with the low cost

production technique, for example, spin coating. A suitable solvent or a solvent mixture contains an alkane and/or aromatic compounds, especially these fluorination derivatives. A desirable solvent is one sort or a mixture included two or more sorts about propylene glycol monoethyl acetate, methoxy propanol, ethyl lactate, cyclohexanone, cyclopropanone, and these solvents. [0110]A monomer, oligomer, and polymer of this invention, It is useful to electro photography application and other semiconductor applications as optical electrification or a sensor material as charge transfer material [ electronic / optical and / and / in / as a semiconductor material / especially / a field effect transistor (FET) ]. Such FET that has arranged an organic semi-conductive material as a film between a gate dielectric, a drain, and a source electrode is generally known, for example from US5,892,244, WO00/79617, and US5,998,804. The references 1 and 3 and ten references. The meltable characteristic of such materials of this invention is made into obedient nature to solution processing, therefore is the low cost by techniques, such as covering to a reel from a reel, and manufacture of high capacity is possible for it.

[0111]Therefore, desirable applications of these FET are an integrated circuit, a TFT display, and security application, for example. Other devices which have a field effect transistor and semi-conductive material in security application, A transistor or a diode For example, negotiable securities, for example, a bank draft, All the products which have a credit card or an ID card, ID document of a country, a license, or a monetary value, for example, a stamp, a ticket, a stock certificate, a check, etc. can be proved, and it can use for ID card or security marking for preventing forgery.

[0112]Or a monomer, oligomer, and polymer of this invention can be used as a back light of a liquid crystal display again in an organic light-emitting device or a diode (OLED), for example, display application. General OLED is realized using multilayer structure. A luminous layer is generally inserted between one or two electronic transitions or more, and/or the electron hole moving bed. By impressing voltage, it moves in the direction of a luminous layer in an electron and an electron hole as a charge carrier, and luminescence of excitation and a RUMOFOA (lumophor) unit which follows and is included in a luminous layer is acquired by these recombination here.

[0113]In one, or two charge transfer layers and/or luminous layers or more, a compound, material, and a film of this invention can be used corresponding to the electric and/or optical characteristic of these. These use within a luminous layer is especially advantageous, when a compound, material, and a film of this invention show the these the very thing electroluminescent characteristic or contain an electroluminescent group or a compound. Selection of a suitable monomer for using in OLED, oligomer and a polymer compound, or material, characterization, and processing are known by person skilled in the art as a general thing. For example, refer to literature quoted Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128, and here.

[0114]In other use, what shows a compound, material or a film, especially the photograph luminescent characteristic of this invention, For example, EP 0 889 It can use as a material of a light source of a display device indicated by 350A1 or C. Weder et al., Science, 279, 1998, and 835-837.

[0115]Other viewpoints of this invention Therefore, one sort or two sorts or more of monomers of this invention, . Oligomer or polymer is arbitrarily included with these doped gestalten. In a back light of the semi-conductive parts, for example, FET, OLED application, for example, an electroluminescent display, or a liquid crystal display, optical electrification, or a sensor device, As an electrode material in a cell, it is for electro photography type application as a photoconductor.

[0116]Reference :[External Character 1]

1. H. E. Katz, Z. Bao and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 5, 359.
2. S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 1854.
3. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, 1998, **280**, 1741-1744.
4. H. Sirringhaus, et al., *Nature*, 1999, **401**, 685-688.
5. H. Sirringhaus, et al., *Synthetic Metals*, 2000, **111-112**, 129-132.
6. H. Sirringhaus, N. Tessler, D. S. Thomas, P. J. Brown, R. H. Friend, *Adv. Solid State Phys.*, 1999, **39**, 101.
7. Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 4108.
8. L. Robitaille and M. Leclerc, *Macromol.* 1994, **27**, 1847-1851.
9. S. Doi et al., *Synthetic Metals*, 1993, **55-57**, 4174-4179.
10. H. Fuchigami et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 1372-1374.
11. R. D. McCullough and R. S. Loewe, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3214-3221.
12. US 5,892,244.
13. WO 96/21659.
14. A. B. Shtrarev and Z. Chvatal, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 5608-5614.
15. Hoffmann et al., *Synthetic Communications*, 1999, **29**, 1607-1610.
16. Loewe, R.S., S.M. Khersonsky, and R.D. McCullough, *Advanced Materials* 1999, **11**(3), 250-253.

[0117]

[Example]Example 12-(2'-chloro-1,2-difluorovinyl)-3-hexylthiophene (V. 1, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>= hexyl)

In the three dry head flask under nitrogen, n-BuLi (the inside 1.6M of hexane, 15 ml) was diluted with the desiccation THF (30 ml), and it cooled at -78 \*\*. The bromo-3-hexylthiophene (5.0 g, 0.02 mol) was dropped over 15 minutes. The reaction was stirred at -78 \*\* for 2 hours.

Chlorotrifluoroethylene (15 ml, excessive amount) was liquefied in another flask, and it \*\*\*\*(ed) at -42 \*\*. The reaction was stirred at -42 \*\* [ solution / of a thiophene / via cannula / for 30 minutes ] for 4 hours. The reaction was warmed to RT and \*\*\*\*(ed) for further 14 hours.

[0118]The reaction stop was carried out by saturated ammonium chloride, and the reaction was extracted by THF (3x50 ml). With the salt solution, the mixed organic substance was washed, and was dried and (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) filtered, it condensed under decompression, and the yellow oil (4.70g)

was obtained. The filtration which lets silica (eluate: gasoline) pass refined this further, and the 2-(2'-chloro-1,2-difluorovinyl)-3-hexylthiophene (4.50 g, 85%) was obtained as a mixture (1:4) of cis- one/trans isomer. Purity (HPLC) = 96%. MS (EI) 264 (d, M<sup>+</sup>). 2.6 g of output was acquired by distillation (0.1mbar, 70-71 \*\*) in the advanced vacuum which lets the packed column which has a reflux ratio head pass. Purity (HPLC) > 99%. The predicted signal became clear by <sup>19</sup>F NMR, and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR became complicated by existence of cis- one/trans isomer.

[0119]Example 25-(2'-chloro-1,2-difluorovinyl)-3-hexylthiophene (V. 1, R<sup>1</sup>= hexyl, R<sup>2</sup>=H)

The solution which dissolved 3-hexylthiophene (30 g, 0.179 mol) in anhydrous gasoline (40-60 \*\*, 100 ml) was cooled at -10 \*\*, and diisopropylamine (18.1 g, 0.179 mol newly distilled) and TMEDA (33 g, 0.28 mol) were added. n-BuLi (the inside 1.6M of hexane, 113 ml, 0.18 mol) was dropped over 30 minutes in -10 \*\*. The solution was warmed at 0 \*\* over 1 hour, and then was added to the solution of chlorotrifluoroethylene at -78 \*\* via cannula.

[0120]The reaction was warmed over 2 hours to RT, and was \*\*\*\*(ed) for further 16 hours. The reaction stop was carried out by saturated ammonium chloride, and the reaction was extracted by THF (3x50 ml). With the salt solution, the mixed organic substance was washed, and was dried

and ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) filtered, it condensed under decompression, and the yellow oil (47g) was obtained. 13.0 g of output was acquired by distillation (0.1mbar, 70–71 \*\*) in the advanced vacuum which lets the packed column which has a reflux ratio head pass. Purity (HPLC) > 99%. MS (EI) 264 (d,  $\text{M}^+$ ). The predicted signal became clear by  $^{19}\text{F}$  NMR, and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR became complicated by existence of cis- one/trans isomer.

[0121]an example 3 poly (difluorovinyl)-3-hexylthiophene -- n-BuLi (the inside 1.56M of hexane, 1.9 ml, 9.98mmol) was added to the solution which dissolved the newly distilled diisopropylamine (0.23 g, 3.11mmol) in the desiccation THF at 0 \*\* under nitrogen. The solution was stirred at 0 \*\* for 10 minutes, and then it cooled at -78 \*\*. The 2-(2'-chloro-1,2-difluorovinyl)-3-hexylthiophene (0.75 g, 2.83mmol) was dropped, and the reaction was \*\*\*\*(ed) at -78 \*\* for 4 hours. The solution which dissolved  $\text{ZnCl}_2$  in diethylether (1M, 3.1 ml, 3.1mmol) was added, and the reaction was \*\*\*\*(ed) for further 1 hour.

[0122]In another SHURENKU flask, the solution which dissolved 1,4-bis(diphenylphospino)butane (55.6 mg, 0.13mmol) and tris (benzylideneacetone) JIPARAJIUMU (59.7 mg, 0.065mmol) in anhydrous NMP (5 ml) was prepared. The organozinc reagent was transported with cannula into the SHURENKU flask, and the mixture was heated over 18 hours at 100 \*\*. The reaction was cooled and the sediment obtained by pouring in into methanol was filtered. Methanol washed this and the poly (difluorovinyl)-3-hexylthiophene (0.11 g, 16%) was obtained.  $\text{Mn}=1900$  and  $\text{Mw}=9600$  are shown by gel permeation chromatography.

---

[Translation done.]